ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1890.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XXI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1890

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LA CONSTRUCTION DES CARTES MAGNÉTIQUES;

PAR M. TH. MOUREAUX.

Jusqu'à ces dernières années, les Cartes magnétiques ont été généralement dressées dans l'hypothèse d'une distribution régulière des éléments magnétiques, hypothèse qui n'avait pas été vérifiée par un nombre suffisant d'observations comparables. Les appareils habituels, fort lourds, sont en effet d'un transport difficile; l'emploi de barreaux relativement longs nuit à la rapidité des opérations; enfin l'observateur, ne pouvant conserver les boussoles auprès de lui pendant le voyage, doit consacrer un temps fort long à en vérifier minutieusement l'état sur le terrain, avant de procéder aux mesures magnétiques proprement dites. Afin de supprimer ces inconvénients, qui sont un obstacle capital à la diffusion des observations, M. Mascart fit construire par nos habiles artistes, MM. Brunner, un théodolite-boussole, de dimensions très réduites, et une petite boussole d'inclinaison du modèle de celle que M. d'Abbadie avait fait établir en 1880. Ces appareils, réellement portatifs, facilitent singulièrement les déterminations en campagne. Disons immédiatement que l'observateur n'est pas dans l'obligation de s'en séparer dans les différents modes de transport auxquels un voyageur est tenu de recourir; il choisit à son gré, sans trop de peine,

le point qui lui paraît le plus convenable; enfin l'emploi de barreaux courts abrège les opérations, ce qui facilite la comparaison des résultats avec les indications fournies par un magnétographe. La série complète des déterminations, comprenant dix ou douze observations du Soleil en hauteur et en azimut, deux mesures de la déclinaison, de l'inclinaison et de la composante horizontale, peut facilement, dans les conditions ordinaires, être effectuée en moins de quatre heures, ce qui permet, dans un grand nombre de cas, d'opérer en deux stations différentes dans la même journée. En 1889, nous avons pu, en trente-deux jours, sans le secours d'aucun aide, déterminer les éléments magnétiques en 53 points disséminés dans la région du nord de la France.

Nos premières observations, faites en 1884 et 1885, se rapportaient à 80 stations. Ces résultats ont suffi pour indiquer, dans ses grands traits, la représentation des phénomènes magnétiques en France; ils ont également mis en évidence, indépendamment des troubles bien connus observés dans les terrains volcaniques, certaines anomalies dont il sera parlé plus loin, mais dont l'étude complète était subordonnée à la multiplicité des points d'observation.

En 1887, M. Mascart voulut bien approuver le projet d'un réseau qui comprendrait des mesures des trois éléments dans les chefs-lieux de département et d'arrondissement, dans tous les ports, et en outre dans les points spéciaux qu'indiquerait l'étude de la Carte géologique : au minimum 580 stations. La surface de la France étant de 528400^{kmq}, on aura une station pour 900^{kmq}, c'est-à-dire que les stations seront distantes l'une de l'autre de 30^{km} en moyenne. On peut espérer obtenir, dans ces conditions, une représentation acceptable des lignes isomagnétiques. Le travail, commencé en 1888, pourra être achevé en sept ou huit ans; dès à présent, le nord et le nord-ouest, ou plus exactement la région sur laquelle s'étendent les

chemins de fer du Nord et de l'Ouest, est à peu près terminée, ainsi que le pays qui s'étend au sud de Paris jusqu'à la Loire.

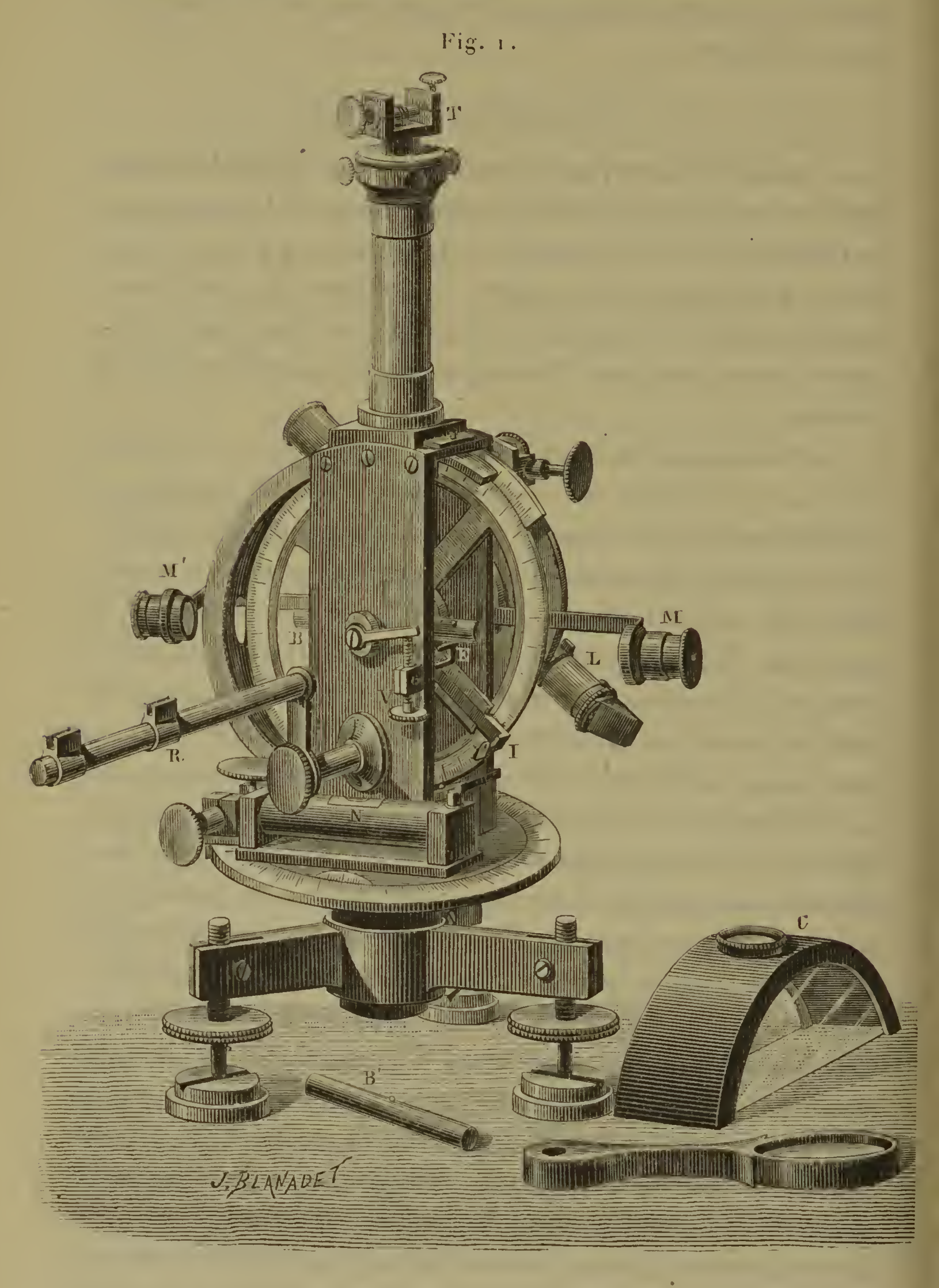
I. — Instruments d'observation.

Le matériel de voyage se compose d'un théodolite-boussole permettant de mesurer la déclinaison et la composante horizontale, d'une boussole d'inclinaison, d'un trépied, d'un chronomètre de poche ou montre de précision à secondes, d'un compteur à pointage et d'une boîte d'aimants pour renverser l'aimantation des aiguilles d'inclinaison.

Le théodolite-boussole est représenté *fig.* 1. Les cercles ont seulement 8^{cm} de diamètre; ils sont gradués en demi-degrés, et le vernier donne directement la minute. Le cercle horizontal est muni d'un équipage mobile autour d'un axe vertical qui supporte tous les autres organes. Une cage métallique, vitrée sur ses faces, renferme le cercle vertical et l'étrier sur lequel se place le barreau B. Le cercle vertical entraîne dans son mouvement une lunette L, et une pièce intérieure fixée à l'un des diamètres du cercle, parallèlement à la lunette. Cette pièce porte à l'une de ses extrémités un index en argent I, sur la face extérieure duquel sont gravés trois traits verticaux équidistants; sa face intérieure porte un seul trait, gravé exactement derrière le trait central de la face extérieure. La cage est surmonté d'un tube métallique terminé, à sa partie supérieure, par une monture munie d'un treuil T, auquel est attaché le fil de suspension du barreau. Ce treuil peut tourner autour de son centre et permet d'annuler et de mesurer la torsion du fil. Le barreau, de forme cylindrique, a une longueur de 65^{mm}; sa position dans l'étrier est déterminée par une petite goupille fixée en son milieu. Ses extrémités, au lieu de présenter des surfaces planes, ont une forme concave, et deviennent de véritables miroirs, grâce au poli de l'acier

Pour faire un pointé, on amène l'équipage dans une posi-

Fig. 1.



tion telle qu'à l'aide des microscopes M, M' on voie l'image du trait postérieur de l'index, réfléchie sur la surface

terminale du barreau, venir se placer sur le prolongement du trait central antérieur. Une disposition spéciale permet d'amortir rapidement les oscillations du barreau.

Une règle R destinée à la mesure de la composante horizontale porte deux étriers fixes, disposés pour recevoir un barreau déviant à deux distances différentes du centre de l'appareil. Cette règle se place alternativement sur l'une et l'autre face de la cage.

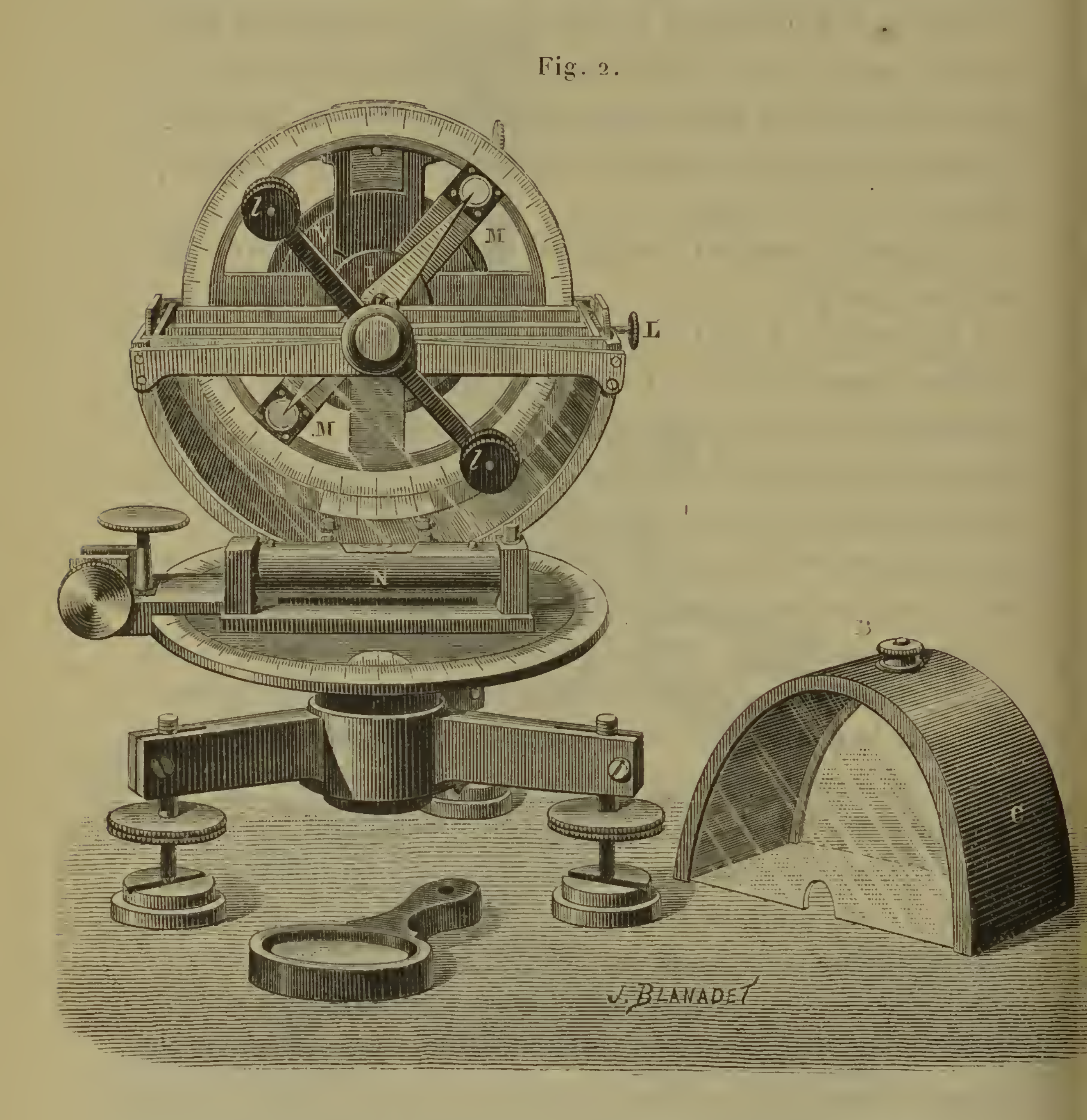
L'appareil complet, renfermé dans sa boîte de voyage, ne pèse que 4^{kg}.

La boussole d'inclinaison est représentée *fig.* 2. Les cercles, comme dans le théodolite, ont seulement 8^{cm} de diamètre; ils sont gradués en demi-degrés, et le vernier donne directement la minute. Sur le cercle horizontal est un équipage mobile qui porte le cercle vertical, renfermé dans la cage de l'appareil. Cette cage, de forme circulaire, est vitrée sur ses faces; les deux traverses horizontales situées près de son centre portent deux agates dont les bords supérieurs se trouvent dans le plan horizontal passant par le centre du cercle vertical. L'aiguille I est en forme de losange allongé; sa longueur est de 65^{mm}; elle est traversée en son milieu par un axe d'acier, parfaitement cylindrique, qui pose sur les agates. Au moyen d'un levier L, on peut la soulever à volonté sur deux étriers taillés en forme de V, et la maintenir en position convenable. L'une des deux traverses en croix auxquelles est fixé le cercle vertical porte un miroir concave M vers chacune de ses extrémités. Un disque molleté, situé en arrière et à l'extérieur de la cage, et solidaire avec le cercle vertical, sert à amener à peu près en position l'axe des miroirs.

Pour faire un pointé, on tourne à la main le disque molleté jusqu'à ce que les miroirs viennent se placer à peu près derrière les pointes de l'aiguille. A l'aide d'une vis de réglage, on amène les miroirs, et par suite le cercle vertical, dans une position telle qu'on voie dans les micro-

scopes *l* la pointe de l'aiguille coïncider avec son image réfléchie par le miroir concave. Le cercle vertical est d'ailleurs disposé de telle façon que, lorsque le zéro de sa

Fig. 2.



graduation coïncide avec le zéro du vernier, la ligne qui joint les centres des miroirs est exactement verticale. On vérifie cette verticalité au moyen d'un fil à plomb, que l'on suspend à un crochet fixé au bouton qui surmonte le couvercle de la cage.

Le poids de l'appareil complet, renfermé dans sa boîte, est inférieur à 2^{kg}.

II. — Méthodes d'observation.

Afin d'éviter des pertes de temps sur le terrain, l'emplacement, pour chaque station, est étudié préalablement sur la Carte de l'Etat-Major. Les expériences sont toujours faites à une certaine distance des villes, loin des lignes de chemins de fer, des usines, des conduites souterraines, etc., de manière à éviter, autant que possible, toute influence perturbatrice accidentelle.

Des carnets imprimés contiennent, tout préparé, le cadre des diverses opérations à effectuer. Ces carnets sont d'une grande utilité en voyage : outre qu'ils font gagner du temps en supprimant un travail long et ennuyeux, ils ont l'avantage de présenter constamment sous les yeux de l'observateur les colonnes ou les lignes à remplir, ce qui évite tout oubli; enfin, ils facilitent le dépouillement des observations, les pages relatives à un élément déterminé offrant un aspect uniforme pour toutes les stations.

Avant de commencer les opérations, on éloigne tous les objets susceptibles d'influencer l'aimant; il est inutile de rappeler que l'observateur, placé dans le voisinage immédiat de l'appareil, ne doit conserver sur lui aucun objet pouvant contenir du fer [1].

On observe habituellement la déclinaison aux heures où elle varie le moins, c'est-à-dire de 7^h à 8^h du matin, de 1^h à 2^h ou de 5^h à 6^h du soir. La variation diurne de la composante horizontale et surtout de l'inclinaison étant

---

(1) On ne saurait prendre trop de précautions à cet égard. Un voyageur qui, avant son départ, était venu à l'observatoire du Parc Saint-Maur, afin de s'exercer à la pratique des appareils magnétiques, ne parvenait pas à amener le barreau aimanté en position d'équilibre; l'influence perturbatrice provenait de son chapeau en feutre, dont le bord était maintenu rigide au moyen d'un léger cercle d'acier habilement dissimulé.

faible, il est moins important d'observer ces deux éléments à des heures déterminées.

Enfin, nous avons pris l'habitude, à titre de contrôle, de déduire la valeur de chaque élément de deux mesures distinctes, faites avec deux aimants différents.

Méridien géographique. — La trace du méridien géographique sur le cercle azimutal du théodolite est déterminée exclusivement par l'observation du Soleil, dans le voisinage du premier vertical. Dans nos climats, les circonstances atmosphériques peuvent obliger l'observateur à s'écarter plus ou moins de cette condition favorable; mais il convient de ne pas opérer trop près de l'horizon, ni entre 10^h du matin et 2^h du soir, les variations de l'astre étant alors trop faibles en azimut dans le premier cas, et en hauteur dans le second.

La méthode dont nous faisons usage en campagne consiste à observer le centre du Soleil à la fois en hauteur et en azimut; cette méthode dispense de la connaissance rigoureuse de l'heure, condition fort assujettissante. Pour cela, le réticule de la lunette du théodolite comprend, outre les deux fils qui se croisent au centre du champ, quatre autres fils disposés de façon à *encadrer* le disque du Soleil; on manœuvre les vis de rappel des deux cercles jusqu'à amener le bord à être tangent aux côtés du carré formé par les fils extérieurs du réticule. Le grossissement de la lunette est faible, et comme, dans ces conditions, l'épaisseur des fils n'est pas négligeable, le côté du carré formé par les fils extérieurs du réticule est un peu moins grand que le diamètre apparent du Soleil, dont le disque déborde légèrement en dehors. Avec un peu d'habitude, l'observation du centre se fait très facilement, et la correction du demi-diamètre se trouve ainsi évitée.

Après s'être assuré que l'axe optique de la lunette est parallèle au plan du cercle vertical, on commence par viser un point éloigné, lunette à droite et lunette à gauche,

puis on note le baromètre et le thermomètre, et l'on procède à l'observation du Soleil proprement dite. On fait un premier pointé sur l'astre, la lunette étant à droite par exemple, et on lit les deux cercles; puis, retournant l'appareil de 180°, on répète l'observation, la lunette étant à gauche, et on lit de nouveau les deux cercles. On note en même temps l'heure, dont on aura besoin pour chercher, dans la *Connaissance des Temps,* la déclinaison du Soleil au moment de l'observation. En lisant constamment le même vernier, la différence des deux lectures du cercle vertical donne le double de la distance zénithale apparente de l'astre, qu'il faudra corriger ensuite de la réfraction et de la parallaxe; la moyenne des deux lectures du cercle horizontal donne la trace moyenne du vertical du Soleil au moment de l'observation.

Comme la *Connaissance des Temps* donne d'ailleurs la déclinaison du Soleil pour le temps moyen de Paris, il est avantageux, en voyage, de régler simplement une montre ordinaire sur l'heure de Paris et des chemins de fer, en la vérifiant de temps à autre dans les gares, et de noter cette heure à chaque observation. La variation de déclinaison du Soleil n'atteignant jamais 1′ par heure, l'approximation est suffisante pour le but proposé.

Les deux pointés dont il vient d'être parlé suffiraient, à la rigueur, à la détermination du méridien géographique, mais le résultat obtenu serait sans contrôle; or ces observations sont fort délicates, elles sont effectuées dans les conditions atmosphériques les plus diverses; il est donc nécessaire de les multiplier. En général, on répète l'observation quatre ou cinq fois, lunette à droite et lunette à gauche, en ayant soin de vérifier le niveau et de s'assurer, par des visées sur le repère, que l'orientation de l'appareil ne s'est pas modifiée.

Soient OP (*fig.* 3) l'axe du monde, OA la verticale, OE la direction du Soleil au moment de l'observation, λ la co-

latitude du lieu ou le complément AP de la hauteur du pôle, AE la distance zénithale z de l'astre. Dans le triangle sphérique APE, le côté AP est égal à $90° - l$, le côté AE à $90° - h$, et le côté EP est la distance polaire Δ de

Fig. 3.

l'astre ou le complément de sa déclinaison. L'angle h, et par suite z, est donné par le cercle vertical; la latitude l du lieu, d'où l'on déduit λ, est relevée sur la Carte de l'État-Major.

En désignant par A l'azimut du Soleil, c'est-à-dire l'angle dont il faut tourner l'équipage pour que la lunette soit dans le méridien magnétique, et posant

$$S = \frac{\lambda + z + \Delta}{2},$$

chaque groupe de deux pointés consécutifs est calculé séparément par la formule

$$\operatorname{tang} \frac{1}{2} A = \sqrt{\frac{\sin(S - \lambda)\sin(S - z)}{\sin S \sin(S - \Delta)}}.$$

La trace définitive du méridien géographique sur le cercle azimutal du théodolite est déduite de la moyenne des divers résultats obtenus. La construction de l'appareil

est tellement parfaite que, malgré les dimensions réduites des cercles, la direction du nord géographique peut être connue à moins d'une minute près, approximation suffisante, et qu'il serait illusoire de chercher à dépasser en voyage.

Nous donnons ici un extrait de notre carnet d'observations.

CHAMPIGNY-SUR-MARNE. — 17 mars 1890, soir.

Latitude, 48°48'42"N.

MÉRIDIEN GÉOGRAPHIQUE.

Repère. — Flèche du clocher de l'église de Nogent-sur-Marne, à 3km au nord-ouest.

Lunette à droite.......	140°.9'.0"	140°.9'.0".
Lunette à gauche......	140°.9'.0"	

Baromètre, 741mm; thermomètre, 10°.

Observation du centre du Soleil.

Lunette à droite.		Lunette à gauche.	
1.		2.	
Heure de Paris..	4h 12m	Heure de Paris...	4h 14m
Cercle vertical...	171°13'30"	Cercle vertical....	26°24'30"
Cercle azimutal ..	70°43'30"	Cercle azimutal...	70°57'30"
3.		4.	
Heure de Paris..	4h 15m	Heure de Paris...	4h 16m
Cercle vertical...	171°37' 0"	Cercle vertical....	26° 1' 0"
Cercle azimutal..	71°15'40"	Cercle azimutal...	71°30'30"
5.		6.	
Heure de Paris ..	4h 17m	Heure de Paris...	4h 19m
Cercle vertical...	172° 0' 0"	Cercle vertical....	25°38'30"
Cercle azimutal...	71°46'30"	Cercle azimutal...	72° 1'30"
7.		8.	
Heure de Paris..	4h 20m	Heure de Paris...	4h 21m
Cercle vertical...	172°22' 0"	Cercle vertical.....	25°15' 0"
Cercle azimutal ..	72°17'20"	Cercle azimutal...	72°32' 0"

Lunette à droite.		Lunette à gauche.	
9.		10.	
Heure de Paris..	$4^h 23^m$	Heure de Paris...	$4^h 25^m$
Cercle vertical...	172°49′ 0″	Cercle vertical....	24°46′ 0″
Cercle azimutal ..	24°46′ 0″	Cercle azimutal...	73°12′30″
11.		12.	
Heure de Paris ..	$4^h 26^m$	Heure de Paris ...	$4^h 27^m$
Cercle vertical...	173°13′30″	Cercle vertical....	24°25′ 0″
Cercle azimutal ..	73°27′30″	Cercle azimutal ...	73°40′ 0″

Vérification du repère.

Lunette à droite .... 140°9′0″
Lunette à gauche. .... 140°9′0″ } 140°9′0″.

Calcul.

$\lambda = 41°.11'.18''$.

Observations.	z.	A.	A′.	Nord géographique.
	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″
1- 2	72.27.19	91.10.47	113.12.32	184.3,0
3- 4	72.50.54	91.10.44	112.40. 4	184.3,2
5- 6	73.13.43	91.10.42	112. 8.55	184.2,9
7- 8	73.36.32	91.10.39	111.38. 0	184.2,7
9-10	74. 4.38	91.10.36	111. 0.16	184.3,8
11-12	74.27.29	91.10.33	110.29.50	184.3,6
			Moyenne.	184.3,2

Déclinaison. — La trace du méridien géographique sur le cercle azimutal étant obtenue, comme il vient d'être dit, il reste à déterminer la trace du méridien magnétique, d'où l'on déduit la déclinaison. Cette opération nécessite plusieurs précautions, dont la première est de s'assurer que le fil de suspension du barreau est sans torsion.

La résistance du fil doit être proportionnée aux poids des barreaux. Nous devons à l'obligeance d'un de nos sériciculteurs les plus distingués, M. Fougeirol, député de l'Ardèche, une série d'échantillons de fils de cocons de

soie de résistances diverses qui permettent de régler la force du fil de suspension d'après le poids des différents barreaux habituellement en usage dans les études relatives au magnétisme terrestre.

On doit attacher une grande importance au choix du fil. Ce choix se fait d'après la règle suivante : le poids d'un barreau étant p, on fait supporter successivement au fil des poids p, $2p$, $3p$, $4p$, etc.; pour être convenable, il doit résister aux deux premières charges, mais se rompre dès la troisième. Le poids de nos barreaux et de l'étrier étant inférieur à 9^{gr}, nous avons adopté un fil formé de trois brins seulement, et dont la rupture se produit entre 20^{gr} et 25^{gr}; il porte le n° 8 de la *Condition des Soies* de Lyon. La détorsion d'un fil est une opération fort longue au début de sa mise en service; mais, si l'on réussit à le conserver pendant plusieurs années, il prend avec le temps, lorsque l'appareil fonctionne fréquemment, comme c'est notre cas, un certain état dont il s'écarte très peu en général, surtout si l'on a pris soin, comme le recommande M. Crova, de l'enduire d'oléonaphte anhydre, de façon à le soustraire, en grande partie, à l'influence des variations de l'état hygrométrique de l'air. La faible résistance des fils a, en outre, l'avantage de réduire à un minimum le coefficient de torsion.

A chaque station, on vérifie le zéro de torsion du fil en plaçant dans l'étrier un barreau de cuivre de même poids que le barreau aimanté, et qu'on amène à se tenir en équilibre dans l'axe de la cage. Ce résultat est assez rapidement obtenu, parce que, outre les dispositions spéciales dont nous venons de parler, l'extrémité inférieure du fil est fixée à un léger cadre en laiton traversé par une goupille, ce qui l'empêche de se tordre, et que, de plus, le barreau de cuivre est généralement suspendu dans l'appareil pendant la nuit.

Le fil étant détordu, on enlève le barreau de cuivre,

et l'on prend une double visée sur la mire déjà choisie pour la détermination du nord géographique. On place alors l'aimant en position, la goupille à l'est, par exemple, et lorsque les oscillations sont amorties, on lit successivement, sur le cercle azimutal, les positions du vernier correspondant à chacun des pôles de l'aimant ; on tourne le barreau face pour face et l'on répète deux nouvelles lectures. On élimine ainsi l'erreur d'excentricité du fil, et le défaut de coïncidence de l'axe magnétique et de l'axe de figure du barreau. L'appareil est ensuite tourné de 180°, et l'aimant renversé bout pour bout dans l'étrier : on répète quatre lectures dans cette seconde position de l'appareil. La moyenne des huit lectures donne la trace du méridien magnétique sur le cercle azimutal. On s'assure enfin, par une double visée sur la mire, que l'appareil ne s'est pas dérangé. L'ensemble des lectures du barreau ne demande pas plus de douze à quinze minutes. L'appareil n'est jamais déplacé dans l'intervalle des deux opérations nécessaires à la détermination de la déclinaison.

L'exemple suivant est extrait de notre carnet d'observations.

CHAMPIGNY-SUR-MARNE. — 17 mars 1890.

MÉRIDIEN MAGNÉTIQUE.

Barreau n° 1. — De 4^h30^m à 4^h44^m du soir (temps local).

Repère. — Flèche du clocher de l'église de Nogent-sur-Marne, à 3^{km} au nord-ouest.

Lunette à droite..........	140°9′0″	140°9′0″
Lunette à gauche.........	140°9′0″	

Lunette à l'est.

Première position : goupille à l'est.

Pôle nord...........	168°22′ 0″	168°23′10″
Pôle sud.............	168°24′20″	

Seconde position : goupille à l'ouest.

Pôle nord	168°23′30″	168°26′ 5″
Pôle sud.............	168°28′40″	
		168°24′37″

Lunette à l'ouest.

Première position : goupille à l'est.

Pôle nord	168°22′20″	168°22′30″
Pôle sud.............	168°22′40″	

Seconde position : goupille à l'ouest.

Pôle nord	168°22′30″	168°24′25″
Pôle sud.............	168°26′20″	
		168°23′27″

Trace du nord magnétique : $\frac{168°24',6 + 168°23',4}{2} = 168°24',0.$

Vérification du repère.

Lunette à droite.........	140°9′0″	140°9′0″
Lunette à gauche.........	140°9′0″	

Nord géographique	184° 3′,2
Nord magnétique..................	168.24,0
Déclinaison.......................	15.39,2

Composante horizontale. — La composante horizontale H est déduite de deux expériences distinctes, l'une, *des déviations,* ayant pour but de déterminer par la méthode de Gauss le rapport $\frac{H}{M}$ de la composante horizontale au moment magnétique M du barreau; l'autre, *des oscillations,* en vue de déterminer le produit HM.

1° *Détermination du rapport* $\frac{H}{M}$. — Dans la méthode de Gauss, le barreau est placé successivement sur chacun des deux étriers fixes de la règle (voir *fig.* 1), et l'on observe la déviation produite par ce barreau sur un second barreau de longueur moitié moindre, disposé dans l'étrier de la

cage; ce second aimant est prolongé par des bouts en cuivre terminés par un miroir concave, afin que les pointés puissent se faire comme avec les barreaux ordinaires.

L'appareil étant réglé, et le centrage du fil vérifié, on place le barreau déviant dans l'étrier de la règle le plus rapproché de l'appareil, c'est-à-dire à la distance la plus courte R; le barreau intérieur est dévié d'un certain angle. On tourne l'équipage jusqu'à ce que ce barreau se mette en équilibre dans la direction habituelle des pointés, et l'on note la lecture du cercle horizontal : les deux barreaux sont dans deux directions perpendiculaires. On retourne alors l'aimant déviant, bout pour bout, sur le même étrier; la déviation se produit en sens inverse, et l'on note encore la lecture du cercle horizontal. La différence des deux lectures est égale au double de la déviation d_1 à la distance R. Pour éviter l'erreur possible de centrage du fil, qui altérerait la distance R, on enlève la règle et on la dispose symétriquement de l'autre côté de la boussole; puis, répétant les mêmes observations, on obtient une nouvelle valeur d_2 dans cette seconde position.

La déviation moyenne α à la distance R est égale à

$$\frac{d_1+d_2}{2}.$$

La condition d'équilibre est représentée par l'équation

$$\frac{H}{M}=\frac{2}{R^3\sin\alpha}\left(1+\frac{p}{R^2}+\frac{q}{R^4}+\ldots\right).$$

Lamont a démontré et l'expérience prouve que, si la longueur du barreau déviant est à celle du barreau dévié dans le rapport de 2 à 1, le terme q devient négligeable. Or, les longueurs de nos barreaux sont les suivantes:

	cm
Barreau n° 1	6,5006
Barreau n° 2	6,4990
Barreau dévié	3,2550

Nous pourrons donc, dans ces conditions, écrire

$$\frac{H}{M} = \frac{2}{R^3 \sin\alpha}\left(1 + \frac{p}{R^2}\right). \tag{1}$$

Pour suivre complètement la méthode de Gauss, il conviendrait de répéter les mêmes expériences en plaçant le barreau déviant sur le second étrier de la règle à la distance la plus longue R'; on obtiendrait la déviation α', satisfaisant à l'équation

$$\frac{H}{M} = \frac{2}{R'^3 \sin\alpha'}\left(1 + \frac{p}{R'^2}\right). \tag{2}$$

Le rapport des deux déviations conduirait à la détermination du terme $\frac{p}{R^2}$. En combinant les équations (1) et (2), on a en effet :

$$\frac{p}{R^2} = \frac{\left(\frac{R}{R'}\right)^2 \frac{\sin\alpha}{\sin\alpha'} - 1}{1 - \left(\frac{R}{R'}\right)^2 \left(\frac{R}{R'}\right)^3 \frac{\sin\alpha}{\sin\alpha'}}.$$

Les distances R et R' ont été mesurées, à trois époques différentes, par M. Brunner, sur la règle d'une machine à diviser de haute précision. On a trouvé :

$$R = 15^{cm},1807,$$
$$R' = 19^{cm},7880.$$

Si l'on suppose connues en toute rigueur les distances R et R', ainsi que la première déviation α, l'erreur relative de la composante horizontale correspondant à une erreur de $d\alpha'$ sur la seconde déviation est d'environ $3\,\frac{d\alpha'}{\alpha}$. Pour connaître la composante à $\frac{1}{1000}$ près, il faut donc que le rapport $\frac{d\alpha'}{\alpha}$ ne dépasse pas $\frac{1}{3000}$; il serait très difficile d'atteindre une telle approximation avec une boussole de voyage. La mesure du terme p est ainsi la plus grande et même la seule difficulté que comporte la méthode de Gauss.

Le calcul montre d'ailleurs que l'erreur dp est minimum lorsque le rapport des distances est de 1,3 environ; or, dans notre appareil, le rapport $\frac{R'}{R} = 1,303$.

La valeur du terme p dépend des dimensions des barreaux, mais il est difficile de l'obtenir par le calcul, à cause de l'incertitude de la distribution du magnétisme dans les aimants, et, d'un autre côté, la pratique montre que sa détermination directe par le théodolite n'est pas susceptible d'une grande précision; il semble donc préférable de l'établir une fois pour toutes par une méthode plus rigoureuse, et de l'introduire directement dans le calcul de la composante.

La valeur de p résulte, pour nos barreaux, d'expériences nombreuses faites à l'observatoire du Parc Saint-Maur, à l'aide d'un appareil spécial construit par MM. Brunner. Le barreau déviant est porté par un chariot mobile sur une règle divisée, qui peut tourner dans un plan horizontal autour de l'axe de suspension du barreau mobile, et l'on observe les déviations par la méthode du miroir. L'échelle divisée a une longueur de $1^m,10$; sa distance au miroir fixé à l'étrier du barreau est telle que les déviations peuvent être observées à $5''$ près. La position du chariot sur la règle est choisie pour que les déviations restent comprises dans les limites de l'échelle; si l'on veut maintenir les deux barreaux aux distances R et R′ de la boussole, on remplace le fil par une suspension bifilaire qui équivaut à une augmentation de la composante horizontale, et l'on en règle la sensibilité de façon que les déviations restent encore comprises dans les limites de l'échelle. Les retournements et changements de distance s'effectuent sans qu'il soit nécessaire de toucher au barreau déviant; et pour qu'il ne soit pas utile d'apporter de correction à l'observation, on doit la faire par une température constante, en temps de calme magnétique, et aux heures où la variation de la déclinai-

son est minimum. Ces conditions sont assez faciles à réaliser lorsqu'on peut consulter à chaque instant des appareils de variations fonctionnant régulièrement; l'expérience complète ne dure d'ailleurs que quinze à vingt minutes.

Les expériences faites en avril et en mai 1889 ont conduit à donner au terme $\frac{p}{R^2}$ les valeurs suivantes :

Barreau n° 1....................	0,04122
Barreau n° 2....................	0,04194

Ce terme étant connu, on peut donc, dans la pratique, supprimer les expériences de déviations à la distance R': c'est cette méthode que nous adoptons en voyage.

2° *Détermination du produit* HM. — Pour déduire le produit HM des oscillations du barreau déviant, on introduit ce barreau dans l'étrier de la cage, et l'on règle l'équipage mobile de façon à obtenir l'état d'équilibre du barreau, comme il a été dit pour la déclinaison. En approchant momentanément de l'appareil un corps magnétique, un objet en fer, par exemple, on provoque des oscillations symétriques de part et d'autre de la ligne de foi. On note alors, à l'aide du compteur à pointage, qui permet de lire les dixièmes de seconde, l'instant précis où l'extrémité du barreau passe devant le trait central de l'index; on compte une à une les vingt premières oscillations, en notant également au pointeur le moment du passage de la vingtième. On continue de pointer les oscillations de vingt en vingt, jusqu'à la centième au moins; on peut d'ailleurs se dispenser de continuer à les compter une à une, si l'on se rappelle la durée totale des vingt premières, durée que l'on ajoute par la pensée au temps indiqué par le précédent pointé. Il suffit alors de se mettre en observation quelques instants avant le moment présumé des passages correspondant aux multiples de vingt oscillations.

Les différences successives d'un pointé au pointé suivant doivent être des nombres sensiblement constants, s

l'expérience a été faite dans de bonnes conditions. Le compteur est d'ailleurs comparé à la montre à secondes immédiatement avant et après les oscillations, et il est tenu compte de sa correction, s'il y a lieu. La variation de la montre de précision dont nous faisons usage dépasse rarement cinq à six secondes par jour; elle donne donc le temps moyen avec une approximation suffisante pour qu'on puisse négliger sa correction propre pendant les cinq ou six minutes que dure une série de cent oscillations.

En désignant par

H la composante horizontale de l'action de la terre;
M le moment magnétique du barreau;
K^2 son moment d'inertie;
N le nombre d'oscillations infiniment petites par seconde,

on a la relation

$$HM = \pi^2 K^2 N^2. \tag{3}$$

Le moment d'inertie K^2 des barreaux n'a pas été calculé directement, à cause de la forme concave de leurs extrémités; il a été déterminé par des expériences spéciales. On s'est servi pour cela d'une cage à oscillations, munie d'un étrier à miroir portant deux fils de 5^{cm} de long, terminés par une boucle. On compte d'abord cent oscillations du barreau aimanté seul dans l'étrier, d'où l'on déduit le temps t d'une oscillation; puis, sans toucher à l'aimant, on place dans les boucles un barreau de cuivre de forme géométrique, dont le moment d'inertie a été calculé au moyen d'une formule qui sera donnée plus loin; en faisant osciller le système, on obtient le temps t' d'une oscillation. On répète enfin une seconde série du barreau aimanté seul, dans l'étrier.

En désignant par

K_e^2 le moment d'inertie de l'étrier;
K_c^2 le moment d'inertie du barreau de cuivre;

n le nombre d'oscillations par seconde du barreau aimanté et de l'étrier ;

n' le nombre d'oscillations par seconde du barreau aimanté dans l'étrier, et du barreau de cuivre suspendu aux fils,

le moment d'inertie K^2 des barreaux aimantés a été calculé par la formule [1]

$$K^2 = \frac{n'^2}{n^2 - n'^2} K_c^2 - K_e^2.$$

Le moment d'inertie de l'étrier à miroir est d'ailleurs connu ; il a été déterminé de la même manière en comptant d'abord les oscillations d'un barreau aimanté auxiliaire de forme géométrique, suspendu directement au fil de suspension, puis en faisant osciller ensuite le même barreau dans l'étrier.

Si l'on désigne par

K_a^2 le moment d'inertie du barreau auxiliaire ;

n le nombre d'oscillations par seconde de ce barreau suspendu directement au fil ;

n' le nombre d'oscillations par seconde du barreau dans l'étrier,

le moment d'inertie K_e^2 de l'étrier est donné par la formule

$$K_e^2 = \frac{n^2 - n'^2}{n'^2} K_a^2.$$

La précision des résultats de ces expériences, qui doivent être faites en temps de calme magnétique et par une température constante, est nécessairement subordonnée à la précision avec laquelle ont été déterminés les poids et les dimensions du barreau auxiliaire et du barreau de cuivre.

Les dimensions ont été mesurées sur la règle de la ma-

---

(1) Conférences sur le Magnétisme terrestre faites au Bureau central météorologique, en 1882, par M. E. Mascart, recueillies par M. Th. Moureaux, p. 50.

chine à diviser de MM. Brunner, au centième de millimètre. Les poids, appréciés au milligramme près, ont été déterminés à l'aide d'une balance de précision de Lecomte, appartenant à l'observatoire du Parc Saint-Maur, et vérifiés sur la balance Deleuil du Laboratoire de Physique du Collège de France.

En désignant par

P le poids du barreau;
L sa longueur;
r son rayon,

le moment d'inertie K^2 du barreau est calculé par la formule suivante, applicable aux barreaux cylindriques pleins [1] :

$$K^2 = \frac{1}{12} PL^2 \left(1 + \frac{3}{4} \frac{r^2}{L^2}\right).$$

Les barreaux sont munis d'une goupille destinée à les fixer dans l'étrier de la boussole; on mesure les dimensions de cette goupille, ce qui permet d'en évaluer le poids; en le retranchant du poids total, on a le poids P du barreau lui-même. On ajoute alors au moment d'inertie du barreau celui de la goupille, obtenu en multipliant son poids par le carré de sa distance au milieu du barreau; ce produit est d'ailleurs très petit.

Afin d'éviter les erreurs qui pourraient résulter du défaut d'homogénéité de la masse des barreaux destinés aux expériences relatives aux moments d'inertie, on prend soin d'opérer avec différents barreaux.

Des expériences nombreuses, faites alternativement à l'aide de deux barreaux de cuivre, ont conduit aux résultats suivants, pour les moments d'inertie des barreaux aimantés du petit théodolite :

---

[1] E. Mascart et J. Joubert, *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, t. II, p. 56.

Barreau n° 1.................... 26,073
Barreau n° 2.................... 26,324

Le moment d'inertie de l'étrier de la boussole, obtenu par expérience, comme il a été dit plus haut, au moyen de trois barreaux auxiliaires, a été trouvé égal à 0,898, en sorte que le moment d'inertie total à introduire dans le calcul de la composante horizontale est

Barreau n° 1.... $K_1^2 = 26,073 + 0,898 = 26,971$
Barreau n° 2.... $K_2^2 = 26,324 + 0,898 = 27,222$

Connaissant K^2, le produit HM est donné par l'observation du terme n^2; mais la valeur de t, durée moyenne d'une oscillation, d'où l'on déduit n, peut être altérée par différentes causes :

1° Pendant les oscillations, le fil est tordu d'un certain angle. Pour déterminer le coefficient de torsion τ du fil, on place le barreau de cuivre dans l'étrier, de façon à obtenir la position rigoureuse du fil sans torsion, puis on remplace le barreau de cuivre par l'un des barreaux aimantés, et on lit sur le cercle azimutal la division qui correspond à la position d'équilibre. Tournant alors le treuil de 180° à droite, et ensuite à gauche de cette position, on lit chaque fois le vernier du cercle. Cette expérience, fréquemment répétée, montre que, pour 360° de torsion du fil n° 8, la différence des lectures du cercle est de 8′ environ. On a donc

$$\tau = \frac{8'}{360 \times 60} = \frac{1}{2700} = 0',00037,$$

quantité négligeable.

Si la valeur de τ était notablement plus grande, il conviendrait d'en tenir compte, ou mieux de remplacer le fil par un autre de résistance moindre.

2° La formule n'étant applicable qu'au cas d'oscillations infiniment petites, il y aurait lieu d'introduire une correction relative à l'amplitude des oscillations. Il résulte d'expé-

riences nombreuses que cette correction ne commence à prendre une valeur appréciable que lorsque l'amplitude des oscillations dépasse 2°. L'amplitude moyenne, dans nos expériences, étant seulement de 1° environ au début, on a considéré encore cette correction comme négligeable.

3° Les variations de la température d'un barreau aimanté modifient son moment magnétique. Si la température restait constante pendant les expériences d'oscillations et de déviations, il ne serait pas nécessaire d'introduire dans le calcul la correction de température. En fait, cette condition n'est jamais rigoureusement réalisée, mais en prenant la précaution de déduire t d'une double série d'oscillations faites avant et après les expériences de déviations, on pourra éliminer par l'observation la correction de température. On admet alors que la température varie dans le même sens pendant le cours des opérations, et que la moyenne correspondant aux deux séries d'oscillations est sensiblement égale à la température observée pendant les déviations. D'ailleurs, une observation complète ne dure pas plus de trente minutes; si donc l'appareil peut être installé à l'ombre, la variation de la température pendant ce court espace de temps sera généralement faible. On s'en assure du reste par la lecture de deux thermomètres placés, l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur de la cage. Si l'appareil est resté quelque temps au Soleil, par exemple, pour les expériences relatives à la déclinaison, il convient, avant d'observer la composante horizontale, de laisser la cage ouverte pendant un temps suffisant pour que les deux thermomètres donnent sensiblement les mêmes indications.

Le coefficient de température a d'ailleurs été déterminé préalablement, pour chaque barreau, par la méthode indiquée par M. Mascart [1]. Ce coefficient est de 0,000,6

---

[1] *Conférences sur le Magnétisme terrestre et l'Électricité atmosphérique*, p. 53.

pour le barreau n° 1, et de 0,00035 pour le barreau n° 2.

Les corrections de température relatives à la distance R et au moment d'inertie du barreau ont été considérées également comme négligeables; elles sont en effet de l'ordre de la dilatation des métaux, et n'atteignent pas 0,0002 pour une variation de 10°.

4° Enfin, pendant les oscillations, le barreau, étant dans le méridien magnétique, est soumis à l'action inductrice de la terre. Lamont, Joule, et tout récemment M. Mascart (1) ont indiqué des méthodes pour déterminer le coefficient d'induction; mais, en raison de la faible valeur de la quantité à mesurer, ces déterminations sont fort délicates, et les résultats partiels obtenus dans une première série d'expériences sont trop peu concordants pour qu'il soit légitime d'en adopter la moyenne. Dans ces conditions, et, d'après le conseil de M. Mascart, nous nous sommes abstenu de faire la correction d'induction.

Si l'on désigne par M le moment magnétique absolu d'un barreau, et par V son volume, son intensité d'aimantation sera $\frac{M}{V}$. L'erreur commise en négligeant la correction d'induction est en raison inverse de l'intensité moyenne d'aimantation du barreau; elle sera donc d'autant plus faible qu'on opérera avec des barreaux courts fortement aimantés, ce qui est précisément le cas pour les barreaux du petit théodolite-boussole, dont l'intensité moyenne d'aimantation est d'environ 130.

En résumé, abstraction faite de la correction d'induction par la terre, volontairement négligée, la mesure de la composante horizontale est effectuée de façon à éliminer aussi complètement que possible, par l'observation même, les autres corrections, l'erreur pouvant résulter de l'emploi de cette méthode restant, dans les conditions indiquées,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVII, p. 37.

comprise dans les limites possibles des erreurs d'observation. Quel que soit, en effet, le soin apporté aux expériences, on ne peut guère espérer les réaliser en campagne avec la même précision que sur un pilier fixe, dans un observatoire.

Calcul. — En combinant les équations (1) et (3), et substituant à n sa valeur $\frac{1}{t}$, on a

$$H = \frac{\pi K}{R t}\sqrt{\frac{2\left(1+\frac{p}{R^2}\right)}{R \sin \alpha}}. \tag{4}$$

Rappelons que les constantes R, $\frac{p}{R^2}$, K sont les suivantes :

	R.	$\frac{p}{R^2}$.	K.
Barreau n° 1...	$15^{cm},1807$	0,04122	$\sqrt{26,971}$
Barreau n° 2...	$15^{cm},1807$	0,04197	$\sqrt{27,222}$

En remplaçant dans l'équation (4) toutes les quantités connues par leur valeur numérique, on obtient une constante unique C pour chaque barreau :

$$\log C_1 = \bar{1},5999470$$
$$\log C_2 = \bar{1},6021086$$

Le calcul de la composante horizontale s'effectue alors par l'une des deux expressions suivantes, selon le barreau qui a servi aux expériences [1] :

---

[1] Ces constantes, déduites d'expériences récentes, sont appliquées seulement aux observations de 1889; pour les observations antérieures, on avait adopté $\log C_1 = \bar{1},5996755$ et $\log C_2 = \bar{1},6021770$. La valeur absolue de H étant presque toujours déduite d'observations faites avec les deux barreaux, l'emploi des nouvelles constantes augmenterait de 0,0004 environ les valeurs de H calculées avec les premières; cet écart est de peu d'importance.

Nous ajouterons que MM. Brunner ayant livré à l'observatoire un grand théodolite-boussole en mai 1889, nous en avons étudié les constantes par les méthodes indiquées ci-dessus; les valeurs de la composante horizontale obtenues avec les deux appareils sont identiques.

Barreau n° 1.

$$\log H_1 = \bar{1},5999470 - (\log t_1 + \tfrac{1}{2} \log \sin \alpha_1).$$

Barreau n° 2.

$$\log H_2 = \bar{1},6021086 - (\log t_2 + \tfrac{1}{2} \log \sin \alpha_2).$$

L'observation ci-dessous est extraite de notre carnet.

CHAMPIGNY-SUR-MARNE. — 17 mars 1890.

COMPOSANTE HORIZONTALE.

Barreau n° 2. — De $3^h 10^m$ à $3^h 37^m$ du soir (temps local).

Oscillations. — Première série.

Oscillations.	m s	m s
0	8. 6,5	
		1.11,7
20	9.18,2	
		1.11,6
40	10.29,8	
		1.11,7
60	11.41,5	
		1.11,7
80	12.53,2	
		1.11,8
100	14. 5,0	
		5.58,5

Comparaison du pointeur Rodanet n° 61272.

	Chronomètre de poche.	Pointeur.
	h m s	m s
Avant les oscillations...	3.10.0,0	7.30,4
Après les oscillations...	3.17.0,0	14.30,3
Différence.......	7.0,0	6,59,9

	s
Temps observé pour la durée de 100 oscillations...	358, 5
Correction du pointeur » » ...	+0,09
Durée de 100 oscillations..........	358,59

Durée de 1 oscillation : $t_2 = 3^s,5859$.

Déviations. — Première distance, $R = 15^{cm},1807$.

Règle à l'est.

Pôle nord de l'aimant déviant vers l'appareil	$12^{\circ}\ 1'30''$	$37^{\circ}47'50''$
Pôle sud de l'aimant déviant vers l'appareil	$49^{\circ}49'20''$	

$$\delta_1 = \frac{37^{\circ}47'50''}{2} = 18^{\circ}53'55''.$$

Règle à l'ouest.

Pôle nord de l'aimant déviant vers l'appareil	$230^{\circ}\ 5'30''$	$38^{\circ}10'30''$
Pôle sud de l'aimant déviant vers l'appareil	$191^{\circ}55'\ 0''$	

$$\delta_2 = \frac{38^{\circ}10'30''}{2} = 19^{\circ}5'15'',$$

$$\alpha = \frac{18^{\circ}53'55'' + 19^{\circ}5'15''}{2} = 18^{\circ}59'35''.$$

Oscillations. — Seconde série.

Oscillations.	m s	m s
0	27.59,0	
		1.11,7
20	29.10,7	
		1.11,8
40	30.22,5	
		1.11,7
60	31.34,2	
		1.11,6
80	32.45,8	
		1.11,7
100	33.57,5	
		5.58,5

Comparaison du pointeur.

	Chronomètre de poche.	Pointeur.
	h m s	m s
Avant les oscillations...	3.29.0,0	27.32,3
Après les oscillations...	3.36.0,0	34.32,1
Différence.......	7.0,0	6.59,8

Temps observé pour la durée de 100 oscillations...	$358^s,5$
Correction du pointeur » » ...	$+0,17$
Durée de 100 oscillations..........	$358,67$

Durée de 1 oscillation : $t_2 = 3^s,5867$.

$$t = \frac{3^s,5859 + 3^s,5867}{2} = 3^s,5863.$$

Température pendant la première série d'oscillations..............................	$11^\circ,6$	$11^\circ,4$
Température pendant la seconde série d'oscillations..............................	$11^\circ,2$	
Température pendant les déviations.....		$11^\circ,1$

Calcul.

$\log C_2$..........................	$\bar{1},6021086$
$\log 3,5863 = 0,5546466$; $\frac{1}{2}\log\sin 18^\circ 59' 35'' = \bar{1},7562445$ ...	$0,3108911$
$\log H$..........................	$\bar{1},2912175$

$H = 0,19553.$

Inclinaison. — Les mesures de l'inclinaison sont effectuées par la méthode directe, c'est-à-dire l'aiguille oscillant dans le méridien magnétique. La trace du méridien magnétique sur le cercle azimutal de la boussole est définie par cette propriété que l'aiguille se tient verticale dans le plan perpendiculaire. L'appareil étant réglé, on commence donc par rechercher ce plan perpendiculaire; pour cela, on oriente la cage de la boussole, de façon que l'aiguille soit verticale, c'est-à-dire que les images de ses pointes, réfléchies par les miroirs, soient vues aux microscopes dans le prolongement des pointes elles-mêmes. Après avoir tourné l'équipage de 180° environ, on répète la même opération; la moyenne des lectures du vernier dans les deux positions donne la trace du plan perpendiculaire au méridien magnétique sur le cercle horizontal. En tournant la cage de 90°, l'aiguille est amenée à osciller dans le plan du méridien magnétique.

Pour que l'inclinaison puisse être déterminée par une seule lecture, il faut :

1° Connaître la ligne d'horizon sur le cercle vertical;

2° Que l'axe de l'aiguille passe par le centre du cercle;

3° Que l'axe magnétique de l'aiguille soit parallèle à la ligne des pointes;

4° Que le centre de gravité de l'axe soit situé sur l'axe qui la supporte;

5° Que le plan des agates soit horizontal.

Quel que soit le soin apporté à la construction, ces conditions ne sont jamais réalisées d'une manière absolue; mais toutes les causes d'erreurs peuvent être éliminées par l'observation, savoir : la deuxième, en observant chaque fois les deux pointes de l'aiguille, et prenant la moyenne; la première et la cinquième en tournant l'équipage de 180°; la troisième en retournant l'aiguille face pour face; enfin la quatrième en renversant les pôles de l'aiguille.

Si les lectures faites dans les diverses positions accusaient des différences trop grandes, supérieures à 1° par exemple, les retournements ne corrigeraient que d'une manière très insuffisante les défauts de l'appareil.

Les boussoles d'inclinaison de MM. Brunner sont construites avec une perfection telle que ces différences n'atteignent pas 10'.

Avant de commencer l'observation, on essuie l'aiguille, les pivots et les agates avec une peau de chamois, puis avec un pinceau bien sec affecté exclusivement à cet usage; on examine les pivots à la loupe, afin de s'assurer que toute trace de poussière a disparu, et l'on pose l'aiguille en place. On la soulève à plusieurs reprises en la laissant reposer doucement; lorsque ses oscillations sont très affaiblies, ce qui arrive rapidement, on amène le cercle vertical dans une position telle que le centre du miroir vienne coïncider avec la pointe supérieure de l'aiguille et on lit le cercle vertical, puis on fait un second pointé sur la pointe

inférieure. On soulève alors l'aiguille et l'on fait deux nouveaux pointés, haut et bas; ces pointés sont répétés au moins trois fois pour chaque position de l'aiguille, qu'on soulève avant chaque double lecture.

En raison des retournements indiqués plus haut, la valeur de l'inclinaison résulte donc de quarante-huit lectures; l'observation complète peut être effectuée en vingt-cinq à trente minutes.

Pour renverser l'aimantation, on fait usage de la méthode de la *double touche*. On place l'aiguille sur une planchette en bois dans un encastrement d'une profondeur telle que les barreaux d'aimantation reposent non pas sur l'aiguille elle-même, mais à la surface de la planchette. Après avoir fait l'opération sur une des faces de l'aiguille par un certain nombre de passes, vingt par exemple, on retourne l'aiguille face pour face, et l'on recommence une seconde série de frictions, en nombre égal à celui de la première série. L'aimantation obtenue dans ces conditions est, en général, très voisine du maximum que l'aiguille est capable de garder.

En raison du mode de suspension de l'aiguille par son centre de gravité, la mesure de l'inclinaison est moins précise que celle de la déclinaison; les résultats obtenus ne peuvent guère être exacts, surtout en campagne, qu'à deux minutes près.

L'exemple suivant indiquera la marche des opérations relatives à la mesure de l'inclinaison :

CHAMPIGNY-SUR-MARNE. — 17 mars 1890.

INCLINAISON.

Aiguille n° 2. — De $1^h 42^m$ à $2^h 3^m$ du soir (temps local).

Recherche du méridien magnétique.

Plan perpendiculaire : face au nord		351°6′	171°6′
»	sud	171°6′	
Méridien magnétique : face à l'est			81°6′
»	l'ouest		261°6′

Première aimantation. — Marque en bas.

Marque en avant.

Face à l'est : 81°6′.		Face à l'ouest : 261°6′.	
Haut.	Bas.	Haut.	Bas.
24°.49′	24°.46′	335°.18′	335°.17′
50	47	18	17
51	48	18	17
24.50,0	24.47,0	335.18,0	335.17,0
24°48′,5		335°17′,5	

Marque en arrière.

Face à l'ouest : 261°6′.		Face à l'est : 81°6′.	
Haut.	Bas.	Haut.	Bas.
335°.17′	335°.16′	24°.51′	24°.48′
16	15	51	48
16	15	51	48
335.16,3	335.15,3	24.51,0	24.48,0
335°15′,8		24°49′,5	

Seconde aimantation. — Marque en haut.

Marque en avant.

Face à l'est : 81°6′.		Face à l'ouest : 261°6′.	
Haut.	Bas.	Haut.	Bas.
24°.51′	24°.48′	335°.4′	335°.3′
51	48	5	4
50	47	5	4
24.50,7	24.47,7	335.4,7	335.3,7
24°49′,2		335°4′,2	

Marque en arrière.

Face à l'ouest : 261°6'.		Face à l'est : 81°6'.	
Haut.	Bas.	Haut.	Bas.
335°.4	335°.3'	24°.38'	24°.35'
4	3	38	35
5	4	41	38
335.4,3	335.3,3	24.39,0	24.36,0
335.3,8		24.37,5	

Résumé.

Première aimantation.		Seconde aimantation.	
Face à l'est.	Face à l'ouest.	Face à l'est.	Face à l'ouest.
24°.48',5	335°.17',5	24°.49',2	335°.4',2
49,5	15,8	37,5	3,8
24.49,0	335.16,6	24.43,4	335.4,0

310°.27',6	310°.20',6
− 180	− 180
$2I_1 =$ 130.27,6	$2I_2 =$ 130.20,6
$I_1 =$ 65.13,8	$I_2 =$ 65.10,3

$$I = \frac{65^\circ 13',8 + 65^\circ 10',3}{2} = 65^\circ 12',0.$$

III. — Réduction des observations a une même époque.

Les mesures absolues effectuées en campagne se rapportant à des heures et à des dates différentes, il faut, avant de les utiliser à la représentation graphique des phénomènes, c'est-à-dire avant de les appliquer à la construction de Cartes magnétiques, les rendre d'abord comparables entre elles en les ramenant toutes à une même époque. Nous rapportons nos observations en France aux indications fournies par le magnétographe de l'observatoire du Parc Saint-Maur; ces indications permettent de juger de l'état magnétique correspondant à chacune d'elles, et de tenir compte de la variation des divers éléments pendant les mesures. Cet appareil, du modèle de M. Mascart, enre-

gistre à la fois, sur la même feuille de papier sensible, les variations de la déclinaison et des deux composantes de la force terrestre; il fonctionne régulièrement depuis 1883.

Les valeurs des repères des trois courbes de variations sont contrôlées, plusieurs fois par mois, par des mesures absolues. De plus, on vérifie fréquemment par des graduations la sensibilité de chacun des appareils. Il suffit alors, pour avoir à un instant quelconque la valeur d'un des éléments au Parc Saint-Maur, d'ajouter à la valeur correspondant au repère celle de l'ordonnée de la courbe.

Les différentes mesures absolues faites en campagne, déclinaison, composante horizontale, inclinaison, sont comparées, par cette méthode, aux valeurs correspondantes de ces éléments au Parc Saint-Maur, déduites des courbes du magnétographe; ces comparaisons se font au temps local.

La déclinaison et la composante horizontale sont obtenues directement; l'enregistreur ne donnant pas les variations de l'inclinaison I, mais les variations de la composante verticale Z, l'inclinaison est calculée au moyen de la relation

$$\tang I = \frac{Z}{H},$$

H et Z étant fournis par le dépouillement des courbes du bifilaire et de la balance magnétique. On obtient ainsi, pour chaque élément, un Tableau des différences entre les valeurs relevées au Parc Saint-Maur et celles observées dans chacune des stations en campagne.

En ajoutant aux valeurs des éléments magnétiques à l'observatoire du Parc Saint-Maur, pour l'époque de réduction (généralement pour le 1er janvier de l'année qui suit la date des observations), les différences établies par les comparaisons indiquées plus haut, on obtient, pour cette même époque, les valeurs des éléments dans les différentes stations.

L'époque de réduction différant seulement de quelques mois de l'époque à laquelle sont faites toutes les observa-

tions, on peut admettre, sans erreur appréciable, l'uniformité de la variation séculaire des différents éléments pendant un aussi court espace de temps; mais la méthode suppose l'uniformité de la variation diurne, hypothèse qui n'est pas rigoureusement exacte. Nous nous sommes donc préoccupé de rechercher la grandeur des erreurs qui peuvent en résulter, pour une région aussi étendue que la France. Des magnétographes étant actuellement en fonction dans les observatoires de Clermont, Lyon, Nantes, Nice, Perpignan et Toulouse, nous avons eu l'occasion de comparer des courbes relevées simultanément dans la plupart de ces établissements. La comparaison de nos courbes avec celles de Nantes, par exemple, montre que sur le même parallèle, ou plus exactement sur une normale aux méridiens magnétiques, les variations sont sensiblement de même ordre de grandeur.

Mais l'amplitude de la variation diurne diminuant avec la latitude, ce sont principalement les variations obtenues à Perpignan, à l'extrême sud de la France, que nous rapprochons de celles qui sont observées au Parc Saint-Maur. Le magnétographe de Perpignan est installé dans d'excellentes conditions, les observations y sont faites avec beaucoup de soin, et les courbes sont dépouillées régulièrement.

La variation diurne de la déclinaison, d'après trois années d'observations, de 1886 à 1888, est sensiblement la même dans les deux stations pendant les mois d'hiver; mais dans la saison chaude, elle est plus grande à Paris qu'à Perpignan de $1',2$; cet écart se répartissant sur les minima et les maxima de part et d'autre de la moyenne, on voit qu'en aucun moment de la journée, la différence de variation entre les deux observatoires n'atteint $1'$.

En fait, au mois d'octobre 1888, nous avons fait des déterminations dans 7 stations comprises entre Angoulême et la frontière d'Espagne. Les observations ont été ramenées au 1er janvier 1889, d'abord par comparaison avec notre magnétographe, et ensuite avec celui de l'observa-

toire de Perpignan, dont les valeurs nous ont été communiquées obligeamment par M. le Dr Fines. Nous donnons ici ce Tableau comparatif :

Stations.	Déclinaison d'après Saint-Maur.	Déclinaison d'après Perpignan.	Composante horizontale d'après Saint-Maur.	Composante horizontale d'après Perpignan.	Inclinaison d'après Saint-Maur.	Inclinaison d'après Perpignan.
	° ′	° ′			° ′	° ′
St Martin-de-H.	16.22,3	16.21,7	0,21505	0,21515	61.42,3	61.42,8
Bayonne	16.26,0	16.26,2	0,21538	0,21536	61.42,2	61.42,2
St-Jean-de-Luz.	16.28,6	16.28,6	0,21550	0,21554	61.40,4	61.41,4
Hendaye	16.32,2	16.31,4	0,21555	0,21554	61.37,0	61.38,0
Dax	16.21,1	16.20,1	0,21391	0,21399	61.50,5	61.51,9
Libourne	16.13,8	16.12,5	0,20987	0,20990	62.38,2	62.38,5
Angoulême	16.10,5	16.10,5	0,20681	0,20683	63.14,4	63.14,3

L'accord est remarquable. On en peut conclure que, dans les limites de notre réseau, les mesures magnétiques en campagne peuvent s'appuyer indifféremment sur les indications de tel ou tel magnétographe, pourvu qu'on puisse compter sur les résultats fournis, et que le délai entre l'observation et l'époque de réduction soit court, autrement on aurait à tenir compte des inégalités de la variation séculaire suivant les latitudes.

IV. — Premiers résultats.

Ayant ainsi ramené toutes les mesures absolues à une même époque, on peut maintenant utiliser les nombres obtenus au tracé des lignes isogones, isoclines et isodynamiques. Nous avons dit que notre réseau était actuellement limité aux régions du nord et du nord-ouest ; c'est seulement dans quelques années qu'il sera possible de présenter des résultats complets pour la France entière. Toutefois, nous pouvons dès aujourd'hui signaler, dans les limites de nos explorations, deux anomalies remarquables, l'une en Bretagne, l'autre dans le voisinage même de Paris.

A Pontivy, on remarque un minimum relatif constaté par deux séries d'observations faites en deux points diffé-

rents, à un an d'intervalle; la déclinaison y est moindre qu'à Ploërmel, à 50^{km} dans l'est; à l'ouest de Pontivy, les lignes isogones sont resserrées et rejetées vers l'ouest, affectant ainsi, d'une manière grossière, la forme de la côte de Bretagne. Cette anomalie, que nous avons reconnue dès 1885, se trouve vérifiée et même accentuée encore par les observations de ces dernières années.

L'anomalie constatée dans la région de Paris présente un intérêt particulier en raison de la nature des terrains sur lesquels elle s'étend. L'isogone de 15° 50′, qui passe à Hazebrouck et à Clermont (Oise), perd bientôt sa direction normale; elle traverse Paris du nord au sud, s'infléchit au sud-sud-est jusqu'à Gien pour se replier brusquement sur elle-même dans la direction du nord-ouest jusqu'à Houdan, et reprend enfin son cours vers le sud, sur le méridien géographique de Chartres. Depuis la côte de la Manche jusqu'à Montargis et Gien, limite actuelle du réseau, les isogones, tracées de 10′ en 10′, affectent *toutes* cette forme particulière, qui est justifiée par plus de cent observations, dont soixante dans un rayon de 100^{km} autour de Paris.

La carte des *isanomales* de la déclinaison, établie par comparaison des isogones vraies avec les isogones supposées régulières, met en relief deux zones principales d'anomalie. La première, correspondant à un excès de la déclinaison, s'étend depuis la côte de la Manche (Dieppe) jusqu'à la Loire (Gien) en augmentant graduellement d'intensité vers le sud : l'excès est de 14′ à Neufchâtel-en-Bray, 19′ à Mantes, 24′ à Chevreuse, 23′ à Montargis, 30′ à Gien; son extrémité nord s'étend vers l'est jusqu'aux environs de Laon. La seconde zone d'anomalie correspond, au contraire, à des déclinaisons plus faibles que ne l'indiquerait le tracé régulier des isogones; elle est située à l'ouest de la première et lui est sensiblement symétrique. L'intensité de l'anomalie croît également vers le sud : l'écart est de

— 8′ à Évreux, — 10′ à Dreux, — 13′ à Épernon, — 18′ à Orléans. Ainsi, contre toute attente, la déclinaison est plus grande à Paris qu'à Epernon, à Gien qu'à Orléans.

Les choses se passent comme si le pôle nord de l'aiguille aimantée était attiré de part et d'autre vers une ligne qui, partant de Fécamp, se dirigerait à Châteauneuf-sur-Loire (et sans doute au delà) par Elbeuf et Rambouillet, en faisant à l'ouest du méridien géographique un angle de 25° environ; les cartes des autres éléments montrent d'ailleurs, le long de cette ligne, une augmentation marquée de l'inclinaison et une diminution de la composante horizontale.

La constitution géologique du bassin parisien ne laissait guère soupçonner cette anomalie singulière, qui n'a jamais été signalée, bien qu'elle affecte la déclinaison à Paris même. D'ailleurs les isogones, dans la région considérée, présentent une déformation régulière qu'on n'a pas rencontrée dans les terrains de nature à produire des influences locales sur la boussole; dans ce dernier cas, en effet, les résultats sont discordants, et il n'est guère possible de les représenter par des courbes. Le phénomène, tout à fait inattendu, mis en évidence par cette première série d'observations, semble avoir une cause plus générale, dont la nature reste à déterminer. Avant d'en essayer une explication, il sera sans doute nécessaire de l'étudier d'une manière complète en prolongeant vers le sud le réseau d'observations.

Quoi qu'il en soit, il ne semble pas que les mesures directes, faites en des points éloignés l'un de l'autre, puissent utilement servir à en conclure la valeur des éléments magnétiques pour les points intermédiaires. La méthode d'interpolation, dont on s'est contenté jusqu'ici, ne peut conduire qu'à des indications souvent fort éloignées de la vérité.

RECHERCHES SUR QUELQUES HYPOSULFITES MÉTALLIQUES;

Par M. J. FOGH.

Les hyposulfites alcalins possèdent la propriété de dissoudre en liqueur aqueuse des sels métalliques insolubles dans l'eau. Ce phénomène, intéressant par cela même qu'il empêche la séparation de certains métaux d'après les méthodes ordinaires de l'analyse chimique, repose sur la formation d'hyposulfites doubles. On a préparé à l'état cristallisé un grand nombre de ces hyposulfites doubles, qui sont en général des corps hydratés de composition très complexe et très variée; les mieux définis et les plus simples sont ceux formés par le plomb et l'argent d'une part, avec la soude d'autre part.

En me bornant spécialement à ces sels mieux connus, j'en ai fait l'objet d'une série de recherches thermochimiques, afin de montrer, confirmé par les lois générales de la Mécanique chimique, ce pouvoir dissolvant si caractéristique de l'hyposulfite alcalin. En même temps, les résultats obtenus par l'étude des hyposulfites simples de plomb et d'argent jettent quelque lumière sur la diversité des lois de stabilité et de décomposition de ces deux corps de constitution analogue.

Ces considérations reposent entièrement sur la connaissance de deux données fondamentales, savoir : la chaleur de formation de l'hyposulfite de soude et celle de l'acide hyposulfureux. Ces données numériques, très imparfaitement connues jusqu'alors, ont été ramenées à leur valeur exacte par les déterminations récentes de M. Berthelot (¹). Elles ont été déduites et contrôlées à l'aide de méthodes expérimentales directes, méthodes, on le sait,

(¹) Ce Recueil, 6e série, t. XVII, p. 460 à 468.

sur lesquelles M. Berthelot a fondé sa théorie nouvelle et complète des corps de la série thionique.

Le présent travail a été exécuté au Collège de France dans le laboratoire de M. Berthelot, et d'après ses bienveillants conseils. Je suis heureux de témoigner publiquement, à cet illustre maître, l'expression de ma profonde reconnaissance.

I. — Chaleur de formation de l'hyposulfite de plomb.

J'ai dissous 189gr,5 d'acétate de plomb cristallisé dans l'eau distillée au volume total de 2lit. La liqueur est trouble, et il s'y forme, au bout de quelque temps, un dépôt de carbonate de plomb. Après décantation, 25cc du liquide, soumis à l'analyse, ont fourni en moyenne 1gr,873 de sulfate de plomb. La liqueur contenait donc un peu moins d'un demi-équivalent par litre, soit exactement 1 équivalent dans 2025cc.

J'ai dissous, d'autre part, 124gr d'hyposulfite de soude dans l'eau distillée ; j'ai étendu la liqueur jusqu'au volume de 2025cc et j'ai vérifié, au moyen d'une liqueur titrée d'iode qu'elle contenait dans ce volume, exactement 1 équivalent d'hyposulfite de soude.

Si l'on mélange à volumes égaux ces deux liqueurs, il se forme un précipité blanc cristallin. Lavé et séché à basse température, ce corps contient 64,9 centièmes de plomb et 20,1 centièmes de soufre. C'est donc de l'hyposulfite de plomb anhydre pur. La liqueur filtrée ne renfermant plus que de l'acétate de soude, il résulte que la double décomposition des sels s'effectue nettement d'après l'équation suivante

$$PbC^4H^3O^4 + NaS^2O^3 = PbS^2O^3 + NaC^4H^3O^4.$$

Ceci posé, j'ai mélangé au sein du calorimètre 300cc de chacune des deux liqueurs. Les expériences ont été faites

entre $9^{\circ},5$ et $10^{\circ},5$, température à laquelle les appareils ne subissaient qu'un réchauffement très lent dans l'enceinte calorimétrique ; aussi la correction qui en résultait pour la variation de température ne dépassa-t-elle pas $\frac{1}{100}$, quoique la durée des expériences fût de quatre minutes. J'ai observé ainsi une élévation moyenne de température de $0^{\circ},713$, correspondant à un dégagement de chaleur de $+0^{Cal},431$. En rapportant ce résultat à 1 équivalent de sel, on trouve que la double décomposition, opérée avec les sels dissous, dégage $+2^{Cal},9$; opérée avec les sels solides, elle dégagerait $+4^{Cal},3$, comme l'indique le calcul.

La première de ces données suffit pour calculer la chaleur de formation de l'hyposulfite de plomb, les chaleurs de formation des trois autres corps qui interviennent dans la double décomposition étant connues par rapport à l'état dissous.

En effet, on a

	Cal
$S^2 + O^2 + HO +$ Eau $= S^2O^2, HO$ dissous............	$+39,7$
S^2O^2, HO dissous $+ NaO$ dissous $= NaS^2O^3$ dissous...	$+13,5$
$Pb + O + HO = PbO$ hydraté........................	$+26,7$
PbO hydraté $+ C^4H^4O^4$ dissous $= PbC^4H^3O^4$ dissous..	$+6,5$
	$+86,4$
Réaction des sels dissous..............	$+2,9$
	$+89,3$
$C^4H^4O^4$ dissous $+ NaO$ dissous $= NaC^4H^3O^4$ dissous..	$13,3$
	$+76,0$

Ce nombre exprime la chaleur dégagée par la formation de l'hyposulfite de plomb précipité à partir de ses éléments, soit

$$Pb + S^2 + O^3 = PbS^2O^3 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +76^{Cal}.$$

II. — Chaleur de dissolution de l'hyposulfite de plomb dans l'hyposulfite de soude.

Le phénomène thermique qui accompagne la dissolution de l'hyposulfite de plomb dans l'hyposulfite de soude peut

être mesuré par deux méthodes différentes. L'une consiste à opérer au sein du calorimètre la dissolution d'un poids connu du sel cristallisé : c'est la méthode directe ; son exécution offre quelques difficultés que nous exposerons plus loin. La mesure indirecte est beaucoup plus facile à exécuter. En effet, les expériences précédentes ayant fait connaître la quantité de chaleur dégagée par le mélange à volumes égaux des liqueurs d'acétate de plomb et d'hyposulfite de soude, il suffit de mélanger les mêmes liqueurs en employant la dernière en excès suffisant pour qu'il n'y ait point de précipitation. On aura ainsi deux cycles de réactions partant d'un même système initial pour aboutir à un système final distinct comprenant, d'une part, l'hyposulfite de plomb précipité; d'autre part, le même sel dissous. La différence entre les effets thermiques, répondant à chacun de ces deux cycles, sera précisément la chaleur de dissolution de l'hyposulfite de plomb dans l'hyposulfite de soude.

L'expérience a montré que, pour obtenir un état final entièrement dissous, il convient de mélanger un volume d'acétate de plomb étendu à 11 volumes d'hyposulfite de soude ; la liqueur résultante contient alors 1 équivalent d'hyposulfite de plomb dissous dans 10 équivalents d'hyposulfite de soude avec addition de 1 équivalent d'acétate de soude. Nous insistons ici sur la définition de ce système final, parce que, dans le but de rendre directement comparables les résultats obtenus, c'est à ce même système final que nous avons rapporté toutes nos expériences calorimétriques sur les sels de plomb. Ce système final comprend donc toujours une liqueur aqueuse qui contient, sur 1 équivalent d'hyposulfite de plomb, 10 équivalents d'hyposulfite de soude et 1 équivalent d'acétate de soude, la densité de la liqueur étant de 1,033 vers 11°.

L'élévation de température produite par la réaction des liqueurs, mélangées dans la proportion de 1 à 11, est

faible ; pour obtenir des résultats concordants, on a pris soin de n'opérer le mélange qu'au moment où les deux liqueurs avaient exactement la même température. Grâce à cette précaution, qui a été également observée dans la plupart des expériences suivantes, la variation de température produite par la réaction chimique est mesurée indépendamment de celle produite par le rétablissement de l'équilibre entre les deux températures initiales.

En mélangeant ainsi, vers 10°, 75^{cc} d'acétate de plomb avec 825^{cc} d'hyposulfite de soude, on a obtenu une élévation de température de 0°,110. La réaction est instantanée et, par suite, la correction insignifiante. Une deuxième expérience a donné 0°,112. L'élévation moyenne répond à un dégagement de chaleur de 0^{Cal},101, soit, pour 1 équivalent du sel de plomb, à + 2^{Cal}, 7.

Le mélange à volumes égaux dégageant + 2^{Cal},9, il résulte que la dissolution de l'hyposulfite de plomb dans l'hyposulfite de soude en excès doit absorber — 0^{Cal}, 2.

La mesure directe de cette chaleur de dissolution offre le double intérêt de contrôler le résultat obtenu par la mesure indirecte et de vérifier en même temps si l'hyposulfite de plomb, au moment même de sa précipitation, est identique au sel anhydre tel qu'on l'obtient après lavage et séchage. En effet, si la chaleur de dissolution, mesurée immédiatement après la précipitation (méthode indirecte), diffère sensiblement de la chaleur de dissolution, mesurée après lavage et séchage, on doit admettre que le sel a subi un changement dans son état, soit d'hydratation, soit de condensation moléculaire, comme on l'a observé pour un grand nombre de précipités [1]. De plus, la quantité de chaleur correspondant à ce changement d'état impliquerait une correction à la valeur indiquée plus haut pour la cha-

---

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 39, 53 ; t. II, p. 177, 196.

leur de formation de l'hyposulfite de plomb, ce nombre se rapportant alors uniquement à l'état du sel immédiatement après sa précipitation.

L'hyposulfite de plomb, une fois desséché, ne se dissout plus dans la liqueur étendue d'hyposulfite de soude qu'avec une extrême lenteur. Pour opérer facilement sa dissolution, on doit recourir à une solution trois fois plus concentrée. Dans ce cas, l'expérience exige la détermination de la chaleur spécifique de la liqueur avant et après la dissolution du sel. La solution que j'ai employée contient 372^{gr} (3 équivalents) d'hyposulfite de soude dans 2^{lit}. Sa densité est de 1,091 à 11°. Sa chaleur spécifique, déterminée d'après la méthode indiquée par M. Berthelot [1], s'est trouvée entre 17° et 60° égale à 0,90298 et à 0,90219, soit en moyenne à 0,9026. La liqueur résultant de la dissolution du sel de plomb est toujours plus ou moins trouble. Sa densité est de 1,107 à 11°. Sa chaleur spécifique entre 14° et 40° s'est trouvée égale à 0,89197 et à 0,88899, soit en moyenne à 0,8905.

Voici le détail des expériences calorimétriques :

On a dissous $4^{gr},78$ d'hyposulfite de plomb sec finement pulvérisé dans 200^{cc} de la solution concentrée d'hyposulfite de soude. Ces quantités correspondent exactement à la proportion en équivalents de 1 à 10. Avec l'aide d'un écraseur de platine, la dissolution s'accomplit dans l'espace de cinq minutes. On a tenu compte de la faible correction relative à la température initiale un peu différente du sel, la chaleur spécifique de celui-ci ayant été mesurée; elle est de 0,092, d'après Pape. On a trouvé ainsi dans deux expériences concordantes un abaissement de température de 0°,061. Cet abaissement répond à une absorption de chaleur de $-0^{Cal},012$, soit, pour 1 équivalent du sel de plomb, à $-0^{Cal},42$.

---

(1) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 276.

200^{cc} de la liqueur résultante ont été ensuite mélangés avec 520^{cc} d'eau contenant une faible dose d'acétate de soude. Cette dose et ces volumes ont été calculés tels que l'état final du système fût identique à l'état final précédemment défini. La réaction est instantanée et la valeur de la correction, en opérant vers $10^{\circ},5$, n'a pas atteint $\frac{1}{100}$. Deux expériences ont donné un même abaissement de température de $0^{\circ},214$.

Cet abaissement de température ne mesure pas directement l'effet thermique de la dilution sur l'hyposulfite de plomb dissous. Il résulte essentiellement de la dilution de l'hyposulfite de soude, qui se trouve en grand excès dans la liqueur. Pour éliminer ce dernier effet, on a mélangé d'autre part 200^{cc} de la même solution concentrée d'hyposulfite de soude, n'ayant pas servi à dissoudre le sel de plomb, avec 520^{cc} d'eau renfermant la même dose d'acétate de soude, dans des conditions d'expérience absolument identiques. On a observé ainsi un abaissement de température de $0^{\circ},222$ et de $0^{\circ},223$.

En comparant ces nombres avec le résultat de l'expérience précédente, on voit que l'effet thermique de la dilution sur l'hyposulfite de plomb seul s'est exprimé par une élévation de température de $0^{\circ},0085$. A cette élévation correspond un dégagement de chaleur de $+0^{Cal},006$, soit, pour 1 équivalent du sel de plomb, un dégagement de $+0^{Cal},21$.

Par ces expériences, la dissolution de l'hyposulfite de plomb cristallisé dans l'hyposulfite de soude étendu se trouve réalisée en deux phases successives : la dissolution en liqueur concentrée absorbant $-0^{Cal},42$, et la dilution de cette liqueur dégageant $+0^{Cal},21$. La dissolution directe en liqueur étendue avec addition d'acétate de soude, conformément à l'état final adopté pour ces expériences, absorberait la somme de ces deux quantités de chaleur, soit $-0^{Cal},21$.

Or on a vu que la même dissolution, opérée sur l'hyposulfite de plomb immédiatement après sa précipitation, absorbe — $0^{Cal},2$.

La concordance des deux résultats confirme, d'une manière suffisante, l'exactitude de cette donnée qui nous servira plus tard à déterminer la chaleur de formation de l'hyposulfite double de plomb et de soude. De plus, elle prouve d'une manière directe que l'hyposulfite de plomb n'est sujet à aucun changement d'état et que, par conséquent, la chaleur de formation indiquée précédemment s'applique tout aussi bien au sel récemment précipité qu'au sel séché et analysé.

III. — Les hyposulfites doubles de plomb et de soude.

Le procédé qui sert à préparer les hyposulfites doubles de plomb et de soude consiste à ajouter à une solution d'hyposulfite de soude de l'acétate de plomb dissous jusqu'à ce que le précipité devienne permanent, et à traiter la liqueur ainsi obtenue par l'alcool. Ce procédé donne des résultats très différents, selon qu'on opère en solution concentrée ou non. Dans le dernier cas, la composition chimique du produit est constante; dans le premier, elle ne l'est point.

Si l'on a opéré en solution concentrée, l'alcool détermine la séparation de la liqueur en deux couches, dont la plus dense, traitée de nouveau par l'alcool absolu, se transforme finalement en un corps solide d'apparence amorphe. Ce produit contient des quantités de plomb variables, quantités qui dépendent des doses de réactif employées et des conditions de dilution dans lesquelles on s'est placé.

En arrêtant l'addition de l'acétate de plomb au moment où la liqueur devenait fortement opaque, on a obtenu un produit très blanc qui fut lavé à l'alcool et séché dans le vide.

$0^{gr},3197$ de ce sel décomposés par l'acide nitrique fumant et traités ensuite par l'acide sulfurique ont fourni $0^{gr},0777$ de sulfate de plomb et $0^{gr},1538$ de sulfate de soude.

$1^{gr},0100$ de sel, chauffés dans un courant d'azote pur et sec, le soufre étant arrêté par du cuivre réduit chauffé au rouge, ont donné $0^{gr},2240$ d'eau.

Enfin $1^{gr},2580$ de sel, dissous dans un excès d'iodure de potassium en liqueur concentrée, a exigé $51^{cc},2$ d'une liqueur d'iode contenant un dixième d'équivalent par litre.

Ces résultats conduisent à la formule suivante

$$PbS^2O^3 + 4NaS^2O^3 + 15HO,$$

comme il résulte du Tableau ci-dessous calculé en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
	gr	gr
Pb	16,9	16,6
Na	15,2	15,5
HO	22,1	22,2
S^2O^3	45,8	45,4

La chaleur de dissolution du sel est très considérable. On a dissous vers $9°,5$, $2^{gr},5$ de sel broyés et tamisés dans 100^{cc} d'une solution étendue contenant de l'hyposulfite de soude et de l'acétate de soude, les quantités relatives de ces corps étant calculées conformément à l'état final adopté pour toutes ces expériences. La dissolution s'est effectuée en une seule minute; elle a été accompagnée d'un abaissement de température de $0°,605$, et dans une seconde expérience de $0°,604$. La moyenne des deux nombres correspond à une absorption de chaleur de $-0^{Cal},063$, soit de $-15^{Cal},6$, pour 1 équivalent de sel.

En opérant sur les mêmes solutions concentrées, mais en continuant à ajouter l'acétate de plomb jusqu'à la formation d'un volumineux précipité blanc, on a obtenu, en traitant la liqueur filtrée par l'alcool absolu, un produit

contenant presque trois fois autant de plomb que celui que nous venons de décrire.

$0^{gr},300$ de ce sel ont donné $0^{gr},207$ de sulfate de plomb.

$0^{gr},507$ dissous dans l'iodure de potassium ont exigé $17^{cc},8$ de liqueur d'iode à un dixième d'équivalent par litre.

Enfin le sel, chauffé avec précaution, dégagea une faible quantité de vapeurs d'eau.

D'après ces résultats, la composition du produit, calculée en centièmes, est la suivante :

PbS^2O^3	72,4
NaS^2O^3	19,7
HO	7,9

Aucune formule simple ne correspond même approximativement à cette composition chimique.

La chaleur de dissolution s'est trouvée beaucoup moindre que celle du premier sel double et la dissolution s'effectue plus difficilement; elle exige trois minutes pour être complète. En dissolvant $2^{gr},6$ dans 200^{cc} de liqueur étendue d'hyposulfite de soude et d'acétate de soude pour aboutir au même système final déjà défini, on a obtenu, dans deux expériences exécutées vers $11°$, un abaissement de température de $0°,124$, répondant à une absorption de chaleur de $-0^{Cal},025$. Comme on ne saurait appliquer aucune formule en équivalents au sel en question, on s'est borné à rapporter ce résultat au poids de 100^{gr} de matière. On trouve ainsi une absorption de $-0^{Cal},98$.

En présence des observations faites sur la formation et les propriétés de ces deux corps, il semble plus exact de les envisager non pas comme de véritables sels doubles, mais comme de simples mélanges d'hyposulfite de plomb et d'hyposulfite de soude. Leur formation s'explique alors très bien par le fait, déjà observé par P. Jochum, qu'une solution concentrée d'hyposulfite de soude, traitée par l'alcool absolu, sépare une liqueur très dense, de laquelle

on peut obtenir des cristaux d'un sel moins hydraté que l'hyposulfite de soude ordinaire.

Ce n'est pas tout. La chaleur de dissolution de l'hyposulfite de soude étant connue et celle de l'hyposulfite de plomb dans l'hyposulfite de soude s'étant trouvée égale à $-0^{\text{Cal}},2$, on peut calculer théoriquement la quantité de chaleur que doit absorber la dissolution de chacun des deux corps s'ils ne sont que de simples mélanges. Ces résultats seront directement comparables aux chaleurs de dissolution réellement observées, toutes ces déterminations se rapportant à un même état final.

Pour 1 équivalent du premier sel, on trouve ainsi, tout calcul fait, une absorption de chaleur de $-16^{\text{Cal}},3$, et pour 100^{gr} du second une absorption de $-1^{\text{Cal}},07$. Les nombres obtenus par l'expérience : $-15^{\text{Cal}},6$ d'une part et $-0^{\text{Cal}},98$ d'autre part, sont si voisins des nombres calculés qu'ils permettent en effet d'envisager les deux corps comme de simples mélanges formés sans dégagement de chaleur. Il est probable que cette considération s'applique de même à tous les produits analogues préparés en solution concentrée et précipités d'abord à l'état liquide, tels que le sel obtenu par Vortmann et Padberg (1) dont la formule serait celle-ci

$$PbS^2O^3 + 3NaS^2O^3 + 12HO,$$

et celui préparé par P. Jochum (2), caractérisé par la formule suivante :

$$2PbS^2O^3 + 5NaS^2O^3 + 60HO.$$

Si, au contraire, on opère la préparation de l'hyposulfite double en solution étendue en se servant de liqueurs

(1) *Ber. d. deutschen chem. Gesellsch.*, t. XXII, p. 2638.
(2) *Inaug. Dissertat.*, Iéna, 1885.

renfermant 1 équivalent de chaque sel dans 2^{lit}, le produit qu'on obtient en traitant par l'alcool étendu est toujours le même. Disons tout d'abord que ce produit, analysé, a donné en centièmes :

Pb	32,9
S^2O^3	52,4
Na	14,4

Ces résultats ne sont d'accord qu'avec la formule suivante

$$PbS^2O^3 + 2NaS^2O^3,$$

formule qui exigerait en centièmes :

Pb	32,6
S^2O^3	52,9
Na	14,5

Ce sel, déjà obtenu par A. Lenz ([1]), se distingue donc des corps mentionnés précédemment par sa composition chimique et notamment par le fait qu'il est anhydre. En effet, chauffé dans une éprouvette sèche, il ne dégage pas de vapeurs d'eau.

Il se distingue en outre de tous les produits préparés en solution concentrée par ses propriétés physiques.

Il n'est pas précipité dans la liqueur mère à l'état liquide; il apparaît d'abord sous forme de masse solide gélatineuse, mais il commence aussitôt à se convertir en paillettes cristallines, tout en brunissant un peu. Cette transformation, qui est complète au bout de deux ou trois heures, s'observe facilement à l'œil nu. Le sel est peu soluble dans l'eau pure; il se dissout dans une solution d'acétate de soude. Il se dissout également dans une liqueur étendue d'hyposulfite de soude, propriété qui nous a servi

([1]) *Liebig's Ann.*, t. XL, p. 98.

à déterminer sa chaleur de dissolution rapportée au même état final précédemment indiqué.

A cet effet, on a dissous $1^{gr},3$ de sel finement pulvérisé dans 100^{cc} d'une solution préparée ayant la température de $11^{\circ},5$. La dissolution a duré deux minutes; elle a absorbé en moyenne $-0^{Cal},017$, les variations de température corrigées étant de $0^{\circ},160$ et de $0^{\circ},158$. Il résulte de là que la dissolution de 1 équivalent de sel absorberait $-4^{Cal},1$.

Il nous reste à appliquer à ce troisième corps la même considération théorique qui conduit à envisager les deux premiers plutôt comme de simples mélanges que comme de véritables sels doubles. Calculons à cet effet, d'après la formule suivante

$$PbS^2O^3 + 2NaS^2O^3,$$

la chaleur de dissolution de chacun des deux sels composants. On trouve ainsi pour le même état final à excès d'hyposulfite de soude :

Pour $2NaS^2O^3$.............	$+1^{Cal},4$
Pour PbS^2O^3..............	$-0^{Cal},2$
	$+1^{Cal},2$

La somme totale, soit $+1^{Cal},2$, serait la chaleur de dissolution du corps considéré comme simple mélange des sels composants. Or, nous avons trouvé que la dissolution, opérée dans le calorimètre, absorbe en réalité $-4^{Cal},1$. Les deux nombres sont donc non seulement d'ordre très différent, mais même de signe contraire.

Il résulte de là que le sel découvert par A. Lenz est une combinaison chimique, un vrai hyposulfite double de plomb et de soude, dans lequel les sels composants se trouvent unis par la force des affinités chimiques, force mesurée par une certaine perte d'énergie au moment de la formation du sel double.

IV. — Chaleur de formation de l'hyposulfite double de plomb et de soude.

Les considérations qui précèdent ont démontré que les divers corps désignés d'abord comme hyposulfites doubles de plomb et de soude, ne possèdent pas le caractère de véritables combinaisons chimiques, à la seule exception de celui dont la composition est exprimée par cette formule :

$$PbS^2O^3 + 2NaS^2O^3.$$

Nous devons donc nous borner ici à examiner la chaleur de formation de ce dernier sel. Les données numériques nécessaires à ce calcul ont été déterminées déjà dans ce qui précède ; il suffit de former à l'aide d'elles deux cycles de réactions qui aboutissent au même état final entièrement dissous, l'un partant des deux sels composants séparés, l'autre partant du sel double cristallisé.

Premier cycle.

$2NaS^2O^3$ + eau............		$+1^{Cal},4$
»	$+PbS^2O^3$..	$-0^{Cal},2$
		$+1^{Cal},2$

Second cycle.

$[PbS^2O^3 + 2NaS^2O^3]$ + eau.	$-4^{Cal},1$

La différence entre les deux nombres ainsi calculés, soit $+5^{Cal},3$, exprime la chaleur de formation de l'hyposulfite double de plomb et de soude. C'est l'importance de cet effet thermique qui explique la grande facilité avec laquelle l'hyposulfite de soude dissout l'hyposulfite de plomb.

V. — Décomposition de l'hyposulfite de plomb par l'action de la chaleur.

M. Berthelot, dans ses recherches sur la série thionique, a examiné plusieurs cas de transformations réciproques

entre les différents sels thioniques d'un même métal. Ces réactions peuvent être provoquées soit par l'action des alcalis, soit par celle des acides. La décomposition de l'hyposulfite de plomb par l'action de la chaleur offre l'exemple d'une transformation du même genre.

Si l'on chauffe à sec l'hyposulfite de plomb, il subit une décomposition de nature apparemment très complexe, dont les produits sont le sulfure de plomb, le sulfate de plomb, le soufre et l'acide sulfureux. Si l'on soumet le sel simplement à l'action prolongée de l'eau bouillante, il se change, comme le sel chauffé à sec, en un résidu noir; mais cette dernière décomposition, loin d'être complexe, s'effectue nettement d'après une réaction très simple.

$5^{gr},087$ d'hyposulfite de plomb ont été introduits dans environ 600^{cc} d'eau distillée maintenue en ébullition vive. On a eu soin de remplacer de temps en temps l'eau évaporée. Au bout de trois heures, on a arrêté l'ébullition et l'on a séparé par filtration le résidu noir de la liqueur. Le résidu, lavé à l'eau et séché dans le vide, était anhydre; il pesait $3^{gr},5160$. On étendit la liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, au volume total de 1^{lit}.

L'analyse qualitative des produits a montré que le résidu et la liqueur ne renfermaient ni hyposulfite, ni sulfite, ni sulfate. Néanmoins, la liqueur contenait du plomb et du soufre en dissolution, et le résidu, chauffé à l'abri de l'air, dégagea des vapeurs de soufre et de l'acide sulfureux, propriétés que ne possède pas le sulfure de plomb pur. Il ne restait donc plus qu'à admettre la présence d'un sel polythionique.

Voici les résultats de l'analyse quantitative des produits :

100^{cc} de liqueur filtrée ont donné $0^{gr},119$ de sulfate de plomb correspondant à $0^{gr},0809$ de plomb. La liqueur contenait donc en tout $0^{gr},809$ de plomb.

$0^{gr},290$ de résidu sec, oxydés par l'eau régale, ont fourni $0^{gr},2998$ de sulfate de plomb, soit $0^{gr},204$ de plomb. Le

résidu total renfermait par conséquent $2^{gr},479$ de plomb.

$0^{gr},311$ de résidu, oxydés par l'eau régale et traités, après évaporation, par un excès d'acétate de plomb pur, ont fourni $0^{gr},531$ de sulfate de plomb, soit $0^{gr},056$ de soufre. Il résulte pour le résidu total $0^{gr},638$ de soufre.

Enfin, 100^{cc} de liqueur, évaporés au bain-marie, en présence d'un excès de soude destiné à empêcher une perte d'acide sulfureux, ont donné, après oxydation par l'eau régale, $0^{gr},149$ de sulfate de baryte, soit $0^{gr},0209$ de soufre; soit encore, pour 1^{lit} de liqueur, $0^{gr},209$ de soufre.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la réaction suivante :

$$2\,PbS^2O^3 = PbS + PbS^3O^6.$$

En effet, opérée sur $5^{gr},087$ d'hyposulfite de plomb, cette réaction doit donner naissance à $1^{gr},906$ de sulfure de plomb et à $3^{gr},181$ de trithionate de plomb, d'après le calcul théorique. Or, le résidu obtenu pesant $3^{gr},516$ et le sulfure de plomb ne pouvant se trouver qu'à l'état de résidu insoluble, il suit que le résidu provenant de la décomposition doit renfermer $1^{gr},906$ de sulfure et $1^{gr},610$ de trithionate, tandis que la liqueur filtrée doit contenir en dissolution le reste du trithionate, soit $1^{gr},571$. En achevant le calcul théorique et en comparant avec les résultats de l'analyse complète, on a pour le résidu :

	Calculé.	Trouvé.
Pb.................	$2^{gr},490$	$2^{gr},479$
S..................	$0^{gr},646$	$0^{gr},638$

et pour la liqueur filtrée :

	Calculé.	Trouvé.
Pb.................	$0^{gr},817$	$0^{gr},809$
S..................	$0^{gr},213$	$0^{gr},209$

L'hyposulfite de plomb se décompose donc très nette-

ment en sulfure et en trithionate par la simple action de l'eau bouillante.

L'effet thermique qui accompagne cette décomposition peut être calculé approximativement si l'on prend pour chaleur de formation du trithionate de plomb dissous le nombre calculé par analogie de $140^{Cal},1$. On a ainsi :

	Cal
$2PbS^2O^3 = 2Pb + 2S^2 + 2O^3$..........	$-152,0$
$Pb + S = PbS$........................	$+\ \ 8,9$
$Pb + S^3 + O^6 = PbS^3O^6$ dissous.......	$+140,1$
	$-\ \ 3,0$

D'après ce calcul, la décomposition absorberait -3^{Cal}. Ce nombre n'est toutefois exact que par rapport au trithionate dissous. Or il est évident que la décomposition s'effectue en donnant tout d'abord naissance au trithionate solide, dont une partie se dissout ultérieurement dans l'eau. Il est donc nécessaire de connaître la chaleur de dissolution du trithionate de plomb, et la connaissance de cette donnée est d'autant plus importante pour l'évaluation de l'effet thermique répondant à la décomposition de l'hyposulfite de plomb par la chaleur, que cet effet sera positif ou négatif selon que la chaleur de dissolution en question sera supérieure ou inférieure à 3^{Cal}.

VI. — Trithionate de plomb.

On indique généralement dans les Ouvrages de Chimie que le trithionate de potasse ne précipite pas une solution d'acétate de plomb. Il ne la précipite pas, en effet, instantanément. Mais, si l'on abandonne à lui-même, dans un flacon bouché, un mélange des deux sels en solution saturée, le trithionate de plomb se dépose peu à peu sous forme de petites aiguilles très fines et l'on peut, au bout de plusieurs jours, en recueillir une quantité notable.

Séché dans le vide, le trithionate de plomb est anhydre.

Chauffé modérément, il exhale une odeur de soufre; chauffé plus fortement, il noircit en dégageant des vapeurs de soufre et de l'acide sulfureux. Il est peu soluble dans l'eau. La dissolution étendue peut être maintenue en ébullition sans éprouver aucune décomposition; évaporée au bain-marie, elle laisse un résidu partiellement décomposé en sulfure.

L'insolubilité du trithionate de plomb dans l'eau rend impraticable la mesure directe de sa chaleur de dissolution. Pour déterminer cette dernière, on peut recourir à la propriété du sel de se dissoudre dans une solution concentrée d'hyposulfite de soude. Il suffit alors de former deux cycles aboutissant au même état final entièrement dissous. L'un consiste à verser dans un excès d'hyposulfite de soude étendu un mélange à équivalents égaux d'acétate de plomb et de trithionate de potasse dissous, tandis que l'autre consiste à dissoudre dans une solution concentrée d'hyposulfite de soude le trithionate de plomb cristallisé et à étendre la liqueur résultante par de l'eau distillée contenant une dose correspondante d'acétate de potasse; tout en éliminant, à l'aide d'une expérience parallèle, l'effet de la dilution sur le grand excès d'hyposulfite de soude. Le premier cycle a dégagé $+ 2^{\text{Cal}},7$ pour 1 équivalent de trithionate de plomb; le second n'a dégagé en tout que $+ 0^{\text{Cal}},2$, parce que la dissolution du trithionate dans l'hyposulfite, dissolution qui s'effectue d'ailleurs très facilement, n'est pas accompagnée d'un effet thermique appréciable. En prenant la différence des deux résultats obtenus, on trouve que la dissolution du trithionate de plomb absorbe $- 2^{\text{Cal}},5$.

La chaleur de formation du trithionate dissous est de $+ 140^{\text{Cal}},1$, comme nous l'avons indiqué précédemment; pour le sel cristallisé, elle serait donc de $+ 142^{\text{Cal}},6$.

En introduisant cette donnée dans le calcul thermique de la décomposition de l'hyposulfite de plomb par la cha-

leur, réaction qui absorbe — 3^{Cal}, si le trithionate est à l'état dissous, on trouve que pour le trithionate solide cette décomposition absorberait — $0^{Cal},5$.

La réaction est donc en tous les cas endothermique, que l'on considère le trithionate à l'état dissous ou à l'état cristallisé; elle ne peut s'accomplir par elle-même parce qu'elle exige le concours d'une énergie étrangère. C'est précisément ce fait qui explique pourquoi l'hyposulfite de plomb est un corps très stable à la température ordinaire, propriété qui le distingue essentiellement du sel analogue d'argent.

VII. — Formation et décomposition de l'hyposulfite d'argent.

La double décomposition du nitrate d'argent et de l'hyposulfite de soude en solution étendue donne naissance à un précipité blanc qui se transforme très rapidement en un résidu noir. Quoiqu'on ne puisse jamais arrêter la réaction de manière à isoler le produit blanc formé au début, il n'en est pas moins certain que ce corps est de l'hyposulfite d'argent résultant de la double décomposition suivante :

$$AgAzO^6 + NaS^2O^3 = AgS^2O^3 + NaAzO^6.$$

J'ai essayé de déterminer, à l'aide du thermomètre, la quantité de chaleur dégagée par cette double décomposition, indépendamment de celle produite par la décomposition secondaire du précipité. Je n'ai pu mesurer que la somme de ces deux effets thermiques à cause de la grande rapidité avec laquelle se succèdent les deux phases de la réaction.

75^{cc} d'une solution étendue de nitrate d'argent contenant 1 équivalent de ce sel dans 2^{lit} ont été mélangés, vers $10°,5$, avec 75^{cc} d'une solution d'hyposulfite de soude con-

tenant également 1 équivalent de sel dans 2^{lit}. La température du liquide s'est élevée rapidement et d'une manière continue. La réaction était complète au bout de cinq minutes. L'élévation de température produite était en moyenne de $5^{\circ},630$; elle répond à un dégagement de chaleur de $+0^{Cal},87$; soit, pour 1 équivalent de sel, à $+23^{Cal},2$.

On a recueilli soigneusement les produits résultant de chaque expérience. On a séparé par filtration le résidu noir de la liqueur aqueuse et l'on a étendu cette dernière à 500^{cc} après l'avoir réunie aux eaux de lavage. On a ensuite vérifié, au moyen d'une solution d'iode, que la liqueur filtrée ne contenait plus d'hyposulfite, et, ceci constaté, on a examiné à l'aide de l'acide chlorhydrique étendu si elle renfermait encore de l'argent. On a trouvé qu'elle n'en renfermait plus trace.

Ces résultats indiquent une décomposition totale et complète des deux sels mis en réaction. Le mécanisme de cette décomposition s'annonce par le fait que la liqueur filtrée contient de l'acide sulfurique libre en grande quantité.

50^{cc} de liqueur, précipités par le chlorure de baryum, ont donné en moyenne $0^{gr},4360$ de sulfate de baryte renfermant $0^{gr},1497$ d'acide sulfurique anhydre; la liqueur contenait donc en tout $1^{gr},497$ de cet acide. Le résidu noir était du sulfure d'argent pur; celui provenant de la première expérience pesait $4^{gr},60$ et celui provenant de la seconde $4^{gr},64$.

Ces résultats sont ceux qu'exige l'équation suivante

$$AgS^2O^3 = AgS + SO^3,$$

le calcul théorique de cette réaction donnant, pour les quantités de sel sur lesquelles on a opéré dans les deux expériences, $4^{gr},65$ de sulfure d'argent et $1^{gr},500$ d'acide sulfurique anhydre. Cette équation exprime donc en effet

la seconde phase de la décomposition du nitrate d'argent par l'hyposulfite de soude.

Si l'on veut exprimer cette décomposition par une seule équation, on aura

$$AgAzO^6 + NaS^2O^3 = AgS + SO^3 + NaAzO^6.$$

Nous avons déjà déterminé le dégagement de chaleur qui correspond à cette décomposition; il est égal à $+ 23^{Cal},2$. Le calcul théorique, qui est facile à faire, toutes les données étant connues, indique $22^{Cal},6$; soit un peu moins que le nombre trouvé par l'expérience. Le résultat calculé étant déduit d'un grand nombre de données thermochimiques, qui dépendent elles-mêmes des diverses conditions d'expérience, on conçoit que son exactitude ne puisse être qu'approximative. De plus, le nombre calculé se rapprochera encore davantage du nombre réellement observé si l'on tient compte de l'action de l'acide sulfurique libre sur le nitrate de soude dissous.

VIII. — Lois de stabilité et de décomposition des hyposulfites de plomb et d'argent.

La chaleur de formation de l'hyposulfite d'argent ne pouvant être mesurée par voie d'expérience à cause de la grande facilité avec laquelle le sel se décompose aussitôt après sa formation, nous devons nous contenter de la calculer théoriquement. Pour cela, il suffit d'admettre que la chaleur de neutralisation de l'acide hyposulfureux par l'oxyde d'argent soit égale à celle de l'acide azotique par le même oxyde, hypothèse qui ne saurait s'écarter beaucoup de la vérité d'après les nombreuses analogies confirmées par l'expérience. Tout calcul fait, on trouve que la formation de l'hyposulfite d'argent dégage $+ 52^{Cal}$; soit :

$$Ag + S^2 + O^3 = AgS^2O^3 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 52^{Cal}.$$

A l'aide de cette donnée, on peut apprécier la grandeur de l'effet thermique qui accompagne la décomposition de l'hyposulfite d'argent en sulfure et acide sulfurique. La formation du sulfure d'argent dégageant + 1^Cal,5 et celle de l'acide sulfurique dissous dégageant + 70^Cal,5, il résulte que la décomposition exprimée par l'équation suivante

$$AgS^2O^3 = AgS + SO^3$$

doit dégager + 20^Cal.

L'importance de cet effet thermique explique le manque de stabilité qui caractérise l'hyposulfite d'argent. Sa connaissance donne lieu à quelques considérations générales que nous exposerons ici.

La propriété caractéristique qui distingue l'hyposulfite de plomb de l'hyposulfite d'argent est sa grande stabilité à la température ordinaire. Or le système suivant lequel se décompose le sel de plomb par l'action de l'eau bouillante, système exprimé par l'équation suivante

$$2PbS^2O^3 = PbS + PbS^3O^6,$$

est, d'après les lois générales de la Mécanique chimique, un système stable, parce que cette décomposition est endothermique et qu'elle ne peut s'effectuer sans le concours d'une énergie étrangère; nous avons vu qu'elle absorbe — 0^Cal,5 pour le trithionate de plomb solide et — 3^Cal pour le trithionate dissous.

Le système qui règle la décomposition de l'hyposulfite d'argent est, au contraire, un système non stable, parce que la réaction

$$AgS^2O^3 = AgS + SO^3$$

est exothermique et même d'un caractère exothermique très prononcé; nous savons qu'elle dégage environ + 20^Cal. Elle doit donc s'effectuer par elle-même sans l'interven-

tion d'aucune énergie auxiliaire, et de là le manque de stabilité de la molécule d'hyposulfite d'argent.

Si les conditions de la décomposition des deux sels sont tout à fait différentes, les produits résultant de leur décomposition ne le sont pas moins. La décomposition de l'hyposulfite de plomb donne naissance au sulfure et au trithionate, celle de l'hyposulfite d'argent au sulfure et à l'acide sulfurique. Si l'on ne consultait que les simples analogies des formules empiriques, on pourrait aussi bien s'attendre à ce que le sel d'argent se décomposât d'après l'équation suivante

$$2AgS^2O^3 = AgS + AgS^3O^6,$$

ou bien, en prenant pour type des hyposulfites métalliques l'hyposulfite d'argent, à ce que le sel de plomb se décomposât d'après l'équation suivante :

$$PbS^2O^3 = PbS + SO^3.$$

Examinons de plus près ces deux équations.

La première donnerait naissance au trithionate d'argent. La chaleur de formation de ce corps, calculée d'après les analogies, est de $+117^{Cal},5$. La décomposition de l'hyposulfite d'argent en sulfure et en trithionate serait donc exothermique; elle dégagerait même $+13^{Cal}$. Si, malgré cela, elle ne s'effectue pas, c'est que la décomposition en sulfure et en acide sulfurique, celle qui s'effectue, en réalité, dégage $+20^{Cal}$, c'est-à-dire une quantité de chaleur beaucoup plus considérable.

La même considération s'applique à l'hyposulfite de plomb, quoique en sens inverse, parce qu'ici les deux modes de décomposition théoriquement possibles sont endothermiques. En effet, la décomposition du sel en sulfure et en trithionate absorbe $-0^{Cal},5$. Or, la décomposition du même sel en sulfure et acide sulfurique absorberait $-15^{Cal},3$. De ces deux modes de décomposition possibles,

endothermiques tous les deux, c'est donc celui qui absorbe le moins de chaleur qui a lieu en réalité.

On voit ainsi que la discussion des divers modes de décomposition, possibles et réels, des hyposulfites de plomb et d'argent conduit à des résultats qui sont parfaitement d'accord avec les lois générales de la Mécanique chimique.

IX. — Chaleur de dissolution de l'hyposulfite d'argent dans l'hyposulfite de soude.

L'hyposulfite d'argent perd sa tendance à la décomposition en se combinant aux hyposulfites alcalins pour former des hyposulfites doubles. Une liqueur contenant l'hyposulfite d'argent dissous dans l'hyposulfite de soude ne dépose point de sulfure d'argent. Elle peut même être chauffée à l'ébullition sans se décomposer. Il faut donc que l'union des deux hyposulfites métallique et alcalin soit elle-même accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable.

Ce dégagement de chaleur ne peut être mesuré directement, parce qu'il est impossible d'isoler l'hyposulfite d'argent. On peut le trouver par voie indirecte en faisant réagir le nitrate d'argent sur un excès d'hyposulfite de soude.

75^{cc} d'une solution de nitrate d'argent contenant 1 équivalent de sel dans 2^{lit} ont été mélangés avec 750^{cc} d'une solution d'hyposulfite de soude contenant également un équivalent de sel dans 2^{lit}. Le précipité blanc formé au moment du mélange se redissout immédiatement sans éprouver aucune décomposition, si l'on a soin d'agiter vivement à l'aide du thermomètre. Deux expériences exécutées vers 12° ont donné en moyenne une élévation de température de $0^{\circ},900$, élévation qui répond à une quantité de chaleur de $+0^{Cal},749$; soit, pour 1 équivalent de sel, à un dégagement de $+20^{Cal}$.

Ce nombre exprime la somme de deux effets thermiques

distincts : celui de la double décomposition des deux sels réagissants à équivalents égaux, et celui de la dissolution de l'hyposulfite d'argent dans un excès d'hyposulfite de soude. Le premier de ces effets peut être calculé théoriquement; il est égal à $+ 2^{Cal},6$. En retranchant cette quantité de chaleur des $+ 20^{Cal},0$ dégagées par la réaction totale, on a pour la chaleur de dissolution de l'hyposulfite d'argent dans l'hyposulfite de soude un effet thermique positif égal à $+ 17^{Cal},4$.

X. — Action de l'hyposulfite de soude sur les sels haloides d'argent.

La propriété la plus généralement connue de l'hyposulfite de soude est celle de dissoudre le chlorure d'argent. Ce phénomène comprend deux réactions successives, savoir la double décomposition des sels d'après l'équation suivante :

$$AgCl + NaS^2O^3 = NaCl + AgS^2O^3,$$

et la dissolution ultérieure de l'hyposulfite d'argent dans un excès d'hyposulfite de soude.

La première réaction est endothermique; elle absorbe $- 13^{Cal}$, comme il est facile de calculer.

Cette réaction ne peut alors s'effectuer à elle seule, parce qu'elle exige l'intervention d'une grande énergie auxiliaire. Pour que la dissolution du chlorure d'argent dans l'hyposulfite de soude puisse avoir lieu, il faut donc que cette absorption de chaleur se trouve compensée par l'effet thermique qui accompagne la seconde réaction. Or, la dissolution de l'hyposulfite d'argent dans l'hyposulfite de soude dégage, comme on l'a vu précédemment, $+ 17^{Cal},4$. On voit donc que le chlorure d'argent peut se dissoudre dans l'hyposulfite de soude et même qu'il doit s'y dissoudre en dégageant $+ 4^{Cal},4$. Cet effet thermique a été vérifié par l'expérience directe; on a trouvé $+ 4^{Cal},5$ vers 12°.

Une considération analogue explique le phénomène de

la dissolution du bromure d'argent dans l'hyposulfite de soude. La double décomposition des sels, exprimée par l'équation suivante

$$AgBr + NaS^2O^3 = NaBr + AgS^2O^3$$

absorbe, d'après le calcul, $-17^{Cal},3$, quantité à peine inférieure à la chaleur de dissolution de l'hyposulfite d'argent dans l'hyposulfite de soude. La comparaison des deux nombres indique que l'hyposulfite de soude peut dissoudre le bromure d'argent, tout en montrant que le bromure se trouve précisément à la limite à laquelle la dissolution peut encore avoir lieu.

Quant à l'iodure d'argent, sa dissolution n'est plus possible d'après le calcul théorique, parce qu'elle exigerait le concours d'une grande énergie étrangère. En effet, la double décomposition de l'iodure et de l'hyposulfite, d'après l'équation suivante

$$AgI + NaS^2O^3 = NaI + AgS^2O^3,$$

absorbe $-24^{Cal},2$, c'est-à-dire une quantité de chaleur qui l'emporte de beaucoup sur les $17^{Cal},4$ que dégage la dissolution de l'hyposulfite d'argent dans l'hyposulfite de soude.

L'expérience confirme pleinement ce résultat. Si l'on ajoute à une liqueur d'hyposulfite de soude contenant de l'hyposulfite d'argent de l'iodure de potassium, on voit immédiatement se précipiter l'iodure d'argent, tandis que la même liqueur n'est point altérée par l'addition d'un chlorure ou d'un bromure dissous.

L'étude de l'action de l'hyposulfite de soude sur les sels haloïdes d'argent offre donc encore un exemple frappant de ce fait que le mécanisme des réactions est réglé uniquement par les lois générales de la Mécanique chimique et non par les analogies apparentes que peuvent présenter nos formules empiriques.

SUR LA CHALEUR DE VAPORISATION DES GAZ LIQUÉFIÉS;

PAR M. E. MATHIAS.

INTRODUCTION.

I. Les gaz liquéfiés ont été très peu étudiés au point de vue quantitatif. La difficulté de leur préparation à l'état de pureté, de leur liquéfaction en grand, de leur maniement explique assez l'oubli où on les a si longtemps relégués. La Thermodynamique, en permettant par ses formules de calculer *a priori* certaines de leurs propriétés les plus importantes, semblait rendre moins nécessaire une étude *purement expérimentale* de ces corps.

Pour faire cette étude, il fallait créer des méthodes nouvelles. Il y a peu de temps encore, on ne s'était donné la peine de mesurer avec soin ni leur densité à l'état liquide, ni leur densité de vapeur saturée, ni leur chaleur de vaporisation. Seules, leurs tensions maxima avaient été étudiées avec soin par des physiciens qui, comme Regnault, n'avaient pas la notion du point critique. C'est seulement depuis l'immortelle découverte d'Andrews que l'étude quantitative des propriétés calorifiques de ces corps si intéressants a fait des progrès. Cependant, sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés, qui fait l'objet du présent travail, il existe encore fort peu de chose.

Le travail le plus ancien est celui de Favre et Silbermann [1] sur l'acide sulfureux. Ces physiciens faisaient bouillir de l'acide sulfureux liquide, sous la pression atmosphérique, dans le moufle de leur calorimètre à mercure.

---

(1) FAVRE et SILBERMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 470; 1853.

Le poids du liquide vaporisé est donné par la mesure du volume du gaz recueilli, et la quantité de chaleur absorbée par la rétrogradation du mercure dans la tige calibrée du calorimètre. On a ainsi, d'une façon très simple sinon très exacte, la chaleur de vaporisation d'un corps à sa température d'ébullition sous la pression atmosphérique.

Cette méthode a été reprise par Favre (¹) seul en 1874 et appliquée à l'acide sulfureux et au protoxyde d'azote liquides, ainsi qu'à l'acide carbonique solide. La discussion de la méthode et des nombres qu'elle fournit a été faite récemment, avec détail, par M. J. Chappuis (²); je me borne donc à renvoyer à cet auteur et à remarquer que la détente, d'un côté, l'ébullition irrégulière accompagnée de projections liquides de la plupart des gaz liquéfiés, de l'autre, sont les principales causes d'erreurs de la méthode de Favre et Silbermann : erreurs qui, selon que l'une prédomine ou l'autre, donnent des nombres trop forts ou trop faibles pour la chaleur de vaporisation.

La méthode de Favre et Silbermann a été perfectionnée et modifiée par M. J. Chappuis. En employant le calorimètre à glace de Bunsen, ce physicien astreint la vaporisation à se faire à 0°, et il évite la détente en forçant la vapeur à conserver sensiblement la tension maxima à cette température. L'appareil à vaporisation se compose d'un réservoir *en verre* A cylindrique, fermé par le bas, surmonté d'un tube capillaire en serpentin d'un développement de 30^{cm} sous une faible hauteur (quelques centimètres) soudé à un tube à dégagement ordinaire. Ce dernier est mastiqué dans un robinet *à pointeau* en acier qui sert à régulariser et à commander l'ébullition. La vapeur s'échappe bulle à bulle par un tube à dégagement latéral

(¹) FAVRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. I, p. 209; 1874.

(²) J. CHAPPUIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XV, p. 498; 1888.

fixé à l'aide d'un bouchon et plongeant dans de l'huile, ce qui permettait de se rendre compte de la régularité de l'expérience. Celle-ci se faisait de la même façon que celle de Favre et Silbermann, à cela près que le poids du gaz sorti de l'appareil est donné par la pesée de l'appareil, au milligramme, avant et après l'expérience. La variation de poids p observée ne mesure pas le poids ϖ du liquide transformé en vapeur, mais seulement le poids de vapeur *sorti* de l'instrument. Si δ et δ' sont les densités du liquide et de la vapeur saturée à la température *zéro* de l'expérience, on trouve facilement la relation

$$\varpi = p\frac{\delta}{\delta - \delta'}.$$

Soit m le volume à 0° corrigé, évalué en millimètres cubes, du mercure sorti du calorimètre, la chaleur de vaporisation sera donnée par la formule

$$L = \frac{1}{K}\frac{m}{\varpi},$$

K étant une constante de l'appareil. Les expériences de M. J. Chappuis ont été faites avec des vitesses d'évaporation extrêmement faibles, pour éviter les projections du liquide qui donnent des nombres trop faibles. En général, lorsqu'il vaporisait plus de 18^{mgr} de liquide par minute, les nombres trouvés pour L n'étaient pas constants; ils l'étaient pour des vitesses d'évaporation inférieures à cette limite. Cependant ce physicien a pu quelquefois avoir de bonnes expériences avec des vitesses d'évaporation atteignant 38^{mgr} par minute, lorsque la quantité de liquide de son appareil était très petite. L'inconvénient de débits aussi faibles est de donner une durée considérable à l'expérience calorimétrique (qui durait le plus souvent une heure et quelquefois une heure et demie); dès lors, la correction du refroidissement acquiert une importance consi-

dérable qui, dans certaines expériences, peut s'élever à 30 et même 32 pour 100. Je crois que la nécessité d'opérer ainsi tient à la mauvaise conductibilité du réservoir *en verre* qui contient le gaz liquéfié; il y a un véritable isolement thermique entre le calorimètre et le liquide qui s'évapore et qu'il faut réchauffer; les échanges de chaleur sont lents à se faire, et, pour qu'ils puissent se faire, il faut qu'ils soient petits. C'est évidemment là un défaut de la méthode.

Les recherches de M. J. Chappuis ont porté sur le chlorure de méthyle, l'acide sulfureux, l'acide carbonique et le cyanogène. Pour l'acide sulfureux et l'acide carbonique, le facteur de correction $\frac{\delta}{\delta - \delta'}$ a été calculé au moyen des expériences de MM. Cailletet et Mathias; pour les deux autres gaz, où ce facteur a peu d'importance, la densité δ' de la vapeur saturée à zéro a été calculée par l'application de la loi de Mariotte et de la loi de Gay-Lussac. Les nombres trouvés pour les chaleurs de vaporisation à zéro de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique sont d'accord avec ceux que, de leur côté, MM. Cailletet et Mathias ont obtenus par le calcul, au moyen de la formule de Clapeyron ([1]).

Les méthodes précédentes ont l'inconvénient de ne donner, pour chaque corps, qu'un point de la courbe des chaleurs de vaporisation : celui qui correspond soit à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique, soit à la température de fusion de la glace. L'emploi du calorimètre *à eau* a donné à Regnault ([2]) des nombres à des températures plus élevées, variables d'une expérience à une autre; il permet d'étudier, dans des limites plus ou

---

([1]) CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 549, 1886; et t. VI, p. 414, 1887.

([2]) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 375, 1871; et *Machines à feu*, t. III, p. 925, 1870.

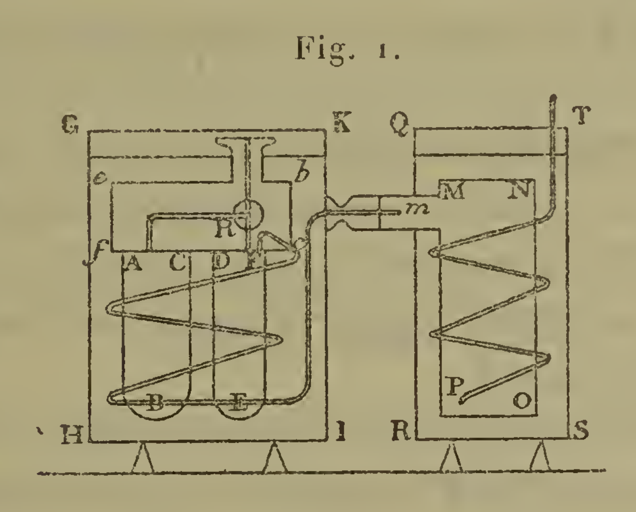
moins restreintes, la variation du phénomène avec la température.

L'appareil de Regnault, et c'est là son principal défaut, est disposé de façon à donner, en même temps que la chaleur de vaporisation du gaz liquéfié, la chaleur absorbée par la détente du gaz.

Dans sa première forme, l'appareil consiste en deux calorimètres conjugués GHIK, QRST (*fig.* 1). Le premier, ou *calorimètre à vaporisation,* sert à la vaporisation du liquide qu'on y a condensé. La vapeur saturée, sous la pression qui correspond à la température de ce calorimètre, traverse un serpentin qui lui donne cette température et se détend dans le deuxième calorimètre, ou *calorimètre de détente,* jusqu'à la pression atmosphérique.

La partie essentielle de l'appareil est formée de deux

Fig. 1.



forts cylindres en laiton fixés solidement sur une pièce *cbef*, également en laiton, forée suivant trois directions, et sur laquelle est monté un robinet à trois voies R. Celui-ci permet de faire communiquer le récipient ABC, soit avec le réservoir à gaz liquéfié ou la pompe de compression, soit avec le tube latéral DEF; ce dernier est muni d'un long serpentin, ainsi que l'espace cylindrique MNOP du calorimètre de détente.

Supposons ABC suffisamment rempli d'un poids connu (par différence) d'acide carbonique liquide, par exemple,

et les deux calorimètres pleins de quantités connues d'eau distillée. Des agitateurs mettaient l'eau en parfait équilibre de température avec les pièces métalliques et, par suite, avec le liquide. Après l'observation des 10 minutes initiales, Regnault tournait le robinet R de façon à faire communiquer ABC avec DEF. L'acide carbonique se volatilisait dans DEF et, au moyen du serpentin, prenait la température du calorimètre ; puis se détendait dans MNOP et sortait à une pression assez voisine de la pression extérieure pour aller dans un compteur à gaz. Deux thermomètres à mercure très sensibles donnaient les abaissements de température des deux calorimètres. Regnault attendait dix minutes après la cessation de l'écoulement (l'appareil se vidait entièrement) pour que l'équilibre de température fût bien établi, puis observait les dix minutes finales.

Pour faire le calcul de son expérience, Regnault admettait :

« 1° *Que l'acide carbonique liquide du récipient* ABC *est toujours en équilibre avec la température variable* θ *de l'eau qui l'environne, par suite que l'atmosphère qui le surmonte est de la vapeur d'acide carbonique saturée à cette température* θ;

» 2° *Que cet état de saturation continue dans le récipient additionnel* DEF *et dans le serpentin jusqu'à l'orifice capillaire m.* »

Or il est certain, et Regnault lui-même le dit, qu'aucune de ces suppositions n'est exacte. En effet, dans les expériences sur l'acide carbonique, « la vitesse diminue rapidement à mesure que le temps se prolonge, preuve évidente que la température du liquide s'abaisse rapidement par le fait de la distillation ». Par un calcul approché, Regnault trouve que les températures d'ébullition sont très inférieures (de plusieurs degrés) aux températures moyennes $\frac{\theta + \theta'}{2}$ de l'eau du premier calorimètre,

surtout quand la vitesse d'écoulement est très grande et varie entre $12^{lit},3$ et $26^{lit},5$ par minute comme dans certaine expérience. Par conséquent, il n'est pas permis d'espérer que la vapeur reprendra, *à l'état saturé*, la température $\frac{\theta+\theta'}{2}$ en traversant le serpentin du calorimètre à vaporisation.

Quoi qu'il en soit, ce que l'on peut, directement et avec une assez grande certitude, tirer de ces expériences, c'est *la quantité de chaleur* λ' *qu'un gramme d'acide carbonique, à la température* θ *et sous la pression* F *maxima, absorbe quand il se transforme en gaz sous la pression atmosphérique* H *en conservant sa température* θ *et la vitesse qu'il possède à la sortie du calorimètre de détente.*

Il s'agit de déduire de là la chaleur de vaporisation λ. Or λ' se compose de λ, plus de la chaleur q' qu'un gramme d'acide carbonique gazeux à θ° et sous la tension maxima F absorbe pour se détendre jusqu'à la pression atmosphérique H, en conservant la même température θ.

q' est donné par la formule

$$q' = \frac{10333}{1,2932 \times 1,529}\,\frac{1}{\varepsilon}\,(1+\alpha\theta),$$

la quantité ε étant reliée à l'équivalent mécanique E de la chaleur par la formule d'interpolation [1]

$$E - \varepsilon = B(F - H) + C(F - H)^2.$$

Or, dans le calcul de ε par cette formule, on ne saurait prendre pour F — H la valeur correspondant à la température θ, car nous savons que, pendant la vaporisation si rapide de l'acide carbonique, l'acide liquide descend beaucoup au-dessous de la température du calorimètre. De sorte que la force élastique du gaz n'est ni F, ni $\frac{F+F'}{2}$,

---

(1) Regnault, *Machines à feu*, t. III, p. 889 à 893.

mais une quantité f beaucoup moindre et constamment variable.

Procédant par approximations successives, Regnault est alors obligé de calculer quel a dû être l'abaissement y_1 de la température de l'acide carbonique si l'on admet, d'après ses expériences antérieures sur la détente de ce gaz ([1]), que les abaissements de température sont proportionnels aux abaissements de la pression. Connaissant y_1, il en déduit f, puis ε, puis enfin q'. Les valeurs de q' ainsi trouvées ne sont qu'approchées, car la formule qui donne ε a été appliquée bien au delà des limites entre lesquelles on a calculé ses constantes. De plus, elle a été appliquée à l'acide carbonique partant de l'état de saturation, tandis que les constantes de la formule ont été calculées d'après des expériences faites sur de la vapeur surchauffée.

On voit toute la complication des expériences de Regnault, et la difficulté extrême de leur calcul. Néanmoins, les trois nombres

$$39^{\text{Cal}},53, \qquad 38^{\text{Cal}},82, \qquad 39^{\text{Cal}},42,$$

trouvés pour la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique aux températures de

$$15°,627, \qquad 17°,575, \qquad 16°,751,$$

sont peu éloignées de la vérité, comme MM. Cailletet et Mathias ([2]) l'ont montré, et comme nous le verrons encore dans la suite de ce travail.

Les nombres précédents doivent subir une correction, car Regnault ne connaissait qu'approximativement la densité de l'acide liquide (d'après Thilorier) et pas du tout la

---

([1]) REGNAULT, *loc. cit.*, p. 657.

([2]) CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 563; 1886.

densité de la vapeur saturée. Ce physicien ne connaissait donc pas exactement le poids d'acide carbonique qui existait réellement à l'état liquide dans le récipient ABC, mais seulement d'une façon approchée au moyen de deux approximations successives. *J'ai refait le calcul complet des trois expériences,* me servant pour les densités de l'acide carbonique sous ces deux états des formules connues [1]. Dans ce qui suit, je mets en regard les anciennes et les nouvelles données du problème, avec les notations de Regnault [2].

---

(1) CAILLETET et MATHIAS, *loc. cit.*

(2) Tout ce que je dis des calculs de Regnault sur l'acide carbonique se rapporte au Mémoire qui termine le t. III des *Machines à feu*, et nullement à son Mémoire des *Annales de Chimie et de Physique*. Dans ce dernier (1871), postérieur au précédent (1870), l'illustre physicien *a cru devoir diriger le calcul d'une façon différente, et il arrive à des résultats différents et qui n'ont pas la netteté de ceux auxquels il avait été d'abord conduit.*

Première expérience : $\theta = 15^\circ{,}627$.

	Données anciennes.	Données nouvelles.
Poids total d'acide carbonique (liquide et gaz)...............	$P = 189^{gr},45$	»
Poids de l'acide carbonique liquide	$P' = 186^{gr},21$	$P' = 182^{gr},32$
Poids de la vapeur saturée..................................	$P - P' = 3^{gr},24$	$P - P' = 7^{gr},13$
Chaleur totale enlevée aux deux calorimètres................	$M\Delta\theta + M'\Delta\tau = 11024^{Cal},2$	»
Chaleur enlevée aux deux calorimètres par la détente d'un poids $P - P'$ de vapeur saturée..........................	$q - s = 66^{Cal},22$	$q - s = 145^{Cal},72$
Chaleur totale enlevée aux deux calorimètres par le poids P' d'acide liquide $= M\Delta\theta + M'\Delta\tau - (q - s) = Q$..............	$Q = 10956^{Cal},7$ (1)	$Q = 10878^{Cal},48$
Chaleur nécessaire pour réchauffer de $\frac{\tau + \tau'}{2}$ à θ un poids P' d'acide carbonique gazeux sous la pression atmosphérique..	$s' = 71^{Cal},70$	$s' = 70^{Cal},20$
Chaleur absorbée par la vaporisation et la détente du liquide supposé sortir de l'appareil à 0° et sous la pression atmosphérique $= Q + s' = Q'$	$Q' = 11028^{Cal},4$	$Q' = 10948^{Cal},68$
$\lambda' = \frac{Q'}{P'}$..	$\lambda' = 59^{Cal},22$	$\lambda' = 60^{Cal},05$
Chaleur nécessaire à 1^{gr} de gaz pour se détendre de F à la pression atmosphérique en conservant sa température θ.........	$q' = 19^{Cal},69$	»
Chaleur de vaporisation de l'acide carbonique à $0^\circ = \lambda' - q' = \lambda$.	$\lambda = 39^{Cal},53$	$\lambda = 40^{Cal},36$

(1) On est ici en présence d'*une erreur de calcul* de Regnault, car $11024^{Cal},2 - 67,5 = 10956^{Cal},7$; or $q = 67^{Cal},5$; au lieu de retrancher $(q - s)$, Regnault a retranché q. Cette erreur se reporte sur tout ce qui suit et *se retrouve dans le calcul des trois expériences sur l'acide carbonique.*

Deuxième expérience : $\theta = 17°,576$.

	Données anciennes.	Données nouvelles.
$P =$	$181^{gr},50$	»
$P' =$	$177^{gr},09$	$172^{gr},476$
$P - P' =$	$4^{gr},407$	$9^{gr},024$
$q - s =$	$87^{Cal},57$	$179^{Cal},31$
$M\Delta\theta + M'\Delta\tau =$	$10493^{Cal},1$	»
$Q =$	$10401^{Cal},6$ (1)	$10313^{Cal},8$
$s' =$	$158^{Cal},21$	»
$Q' =$	$10559^{Cal},8$	$10472^{Cal},0$
$\lambda' =$	$59^{Cal},63$	$60^{Cal},71$
$q' =$	$20^{Cal},81$	»
$\lambda =$	$38^{Cal},82$	$39^{Cal},90$

Troisième expérience : $\theta = 16°,751$.

	Données anciennes.	Données nouvelles.
$P =$	$172^{gr},10$	»
$P' =$	$166^{gr},58$	$160^{gr},186$
$P - P' =$	$5^{gr},519$	$11^{gr},91$
$q - s =$	$109^{Cal},90$	$237^{Cal},12$
$M\Delta\theta + M'\Delta\tau =$	$9923^{Cal},2$	»
$Q =$	$9808^{Cal},7$ (2)	$9686^{Cal},10$
$s' =$	$138^{Cal},97$	»
$Q' =$	$9947^{Cal},6$	$9825^{Cal},0$
$\lambda' =$	$59^{Cal},72$	$61^{Cal},33$
$q' =$	$20^{Cal},30$	»
$\lambda =$	$39^{Cal},42$	$41^{Cal},03$

Ce qui précède montre combien le calcul des expériences de Regnault est compliqué. Il a reconnu lui-même la nécessité de remédier à cet état de choses, et il dit à un certain moment (3) : « Les expériences que je viens de décrire lon-

(1) et (2) Nombres correspondant à $M\,\Delta\theta + M'\,\Delta\tau - q$ et non à $M\,\Delta\theta + M'\,\Delta\tau - (q - s)$.

(3) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 405; 1871.

guement laissaient beaucoup d'incertitude dans mon esprit; l'appareil que j'avais employé ne réalisait pas, pour les substances très volatiles comme l'acide carbonique, les conditions de certitude que je désirais, et je me décidai à en faire construire un autre qui devait, avant tout, fournir une vapeur saturée à une température aussi peu éloignée que possible de celle de l'eau du calorimètre. »

Regnault employa donc un deuxième, puis un troisième appareil, formés comme le premier de deux calorimètres conjugués, mais dans lesquels le réservoir à gaz liquéfié était distinct du calorimètre à vaporisation et relié à celui-ci par un fil capillaire d'argent qui empêche un écoulement trop rapide du gaz liquéfié. Celui-ci coule, puis se vaporise dans une boîte métallique disposée de façon que la vapeur soit à un état très voisin de la saturation. Dans son troisième appareil, Regnault introduisit un perfectionnement important : il souda à la sortie du calorimètre à vaporisation un tube capillaire d'argent communiquant avec un manomètre à air comprimé. Il avait ainsi par l'observation du manomètre une valeur très approchée de la pression sous laquelle se faisait l'ébullition du gaz liquéfié, et un *criterium* pour régler la detente.

On sait par quelle suite de circonstances regrettables à jamais les registres des expériences de Regnault ont été détruits en 1871, et comment, de ses recherches sur l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, l'éther méthylique et le chlorure de méthyle liquides, il ne reste que trois nombres acceptables pour la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique, et douze expériences (peu comparables d'après l'auteur lui-même) sur l'ammoniaque liquide.

Regnault a mis tant d'habileté consommée dans la discussion de ses expériences qu'il a pu quelquefois (dans le cas de l'acide carbonique) en tirer de bons résultats; mais ses appareils sont beaucoup trop compliqués, et je me pro-

pose de montrer par la suite que l'on peut, avec des appareils très simples et très robustes, résoudre facilement e directement la même question, en supprimant le calorimètre à détente qui est une cause de perturbation et de complication très grande, et en réglant l'écoulement pour éviter la détente.

II. Il convient de remarquer que le calorimètre à eau a l'inconvénient de faire varier pendant l'expérience la température de l'eau et par suite celle de la vaporisation du gaz liquéfié ([1]); or la chaleur de vaporisation est une fonction de la température d'autant plus rapidement décroissante que l'on est plus près de la température critique. Il faut donc s'arranger pour que la température ne change pas ou change très peu. On est nécessairement conduit à employer *des méthodes calorimétriques à température constante telles que l'on puisse, d'une expérience à l'autre, faire changer la température*; par suite, on peut espérer mesurer la variation du phénomène étudié avec la température.

C'est M. le D^{r} d'Arsonval ([2]) qui le premier a décrit et fait fonctionner une semblable méthode, dans le but d'étudier, à chaque instant, la chaleur dégagée par les êtres vivants. L'appareil est une application de son *enceinte à température constante*; dans cette enceinte, il en place une seconde à la même température, et dans celle-ci ou calorimètre proprement dit il introduit un animal. Le calorimètre ne peut subir aucun refroidissement, mais éprouve au contraire un réchauffement produit par l'animal. Cette

---

([1]) Ainsi, dans certaines expériences sur la vaporisation de l'ammoniaque liquide, la température initiale θ étant de 16° environ, la température finale θ' s'est abaissée à 7°, 5°, ou même légèrement au-dessous de 4° ! Dans ces conditions, la température *moyenne* n'a pas de sens.

([2]) D'ARSONVAL, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 446, 1879; et Rapport de M. Marey, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 318; 1882.

chaleur est constamment enlevée par un courant d'eau à zéro qui traverse un serpentin logé dans les parois du calorimètre, et s'écoule au dehors après avoir pris la température de ce dernier. Un mécanisme très simple règle la vitesse du courant d'eau de façon que le calorimètre garde toujours sa température initiale. En inscrivant sur un cylindre animé d'un mouvement continu les phases de cet écoulement, on a la quantité de chaleur produite et les phases de cette production.

La méthode est un peu modifiée si l'on doit mesurer des absorptions de chaleur.

A l'aide de cet appareil, M. d'Arsonval a confirmé les résultats obtenus par M. Moitessier dans ses études sur l'incubation des œufs d'oiseau. Comme lui, il a vu que, pendant les premiers temps de son développement, l'embryon *absorbe* de la chaleur, tandis qu'il en *dégage* à la fin de l'incubation.

Enfin M. d'Arsonval a pu montrer, par un graphique, comment s'effectue le refroidissement d'un litre d'eau porté à 100°, puis placé à 30° dans l'intérieur du calorimètre.

Plus récemment ([1]), ce physicien a utilisé pour absorber la chaleur dégagée par les animaux la chaleur de vaporisation des liquides très volatils, le chlorure d'éthyle, par exemple, qui bout à $+12°,5$ et que l'on se procure couramment dans le commerce. L'inconvénient de cette manière d'opérer est de ne pas donner de nombres absolus ([2]).

Plus récemment encore ([3]), M. N. Hesehus, pour supprimer la correction du refroidissement dans la mesure des

([1]) D'Arsonval, *Société de Physique*, 1880; et *Société de Biologie*, 15 janvier 1881.

([2]) Car les liquides du commerce ne sont pas purs et, par suite, ont une chaleur de vaporisation variable qu'il faudrait mesurer au préalable par une des méthodes connues.

([3]) N. Hesehus, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 489, 1888 et *Journal de la Société physico-chimique russe*; 1887.

chaleurs spécifiques, emploie une méthode de mélanges à température constante, dont le principe est le même que celui de la méthode de M. d'Arsonval. M. N. Hesehus compense à chaque instant, au moyen d'eau refroidie par de la neige ou de la glace, le réchauffement du calorimètre produit par le corps chaud, et prend pour thermoscope un thermomètre à air très simple. Le réservoir de celui-ci n'est autre que l'espace limité par le calorimètre, un vase de verre cylindrique extérieur et un bouchon de liège obturant la partie supérieure. Un manomètre à air libre, à huile de naphte, accuse par une dénivellation de 1^{mm} une variation de température de $0°,02$ C. Les résultats fournis par cette méthode sont peu concordants. Il est, en effet, illusoire de chercher à éviter la correction du refroidissement s'il s'agit d'expériences de précision; car, même dans une salle bien close, à l'abri de la lumière, un thermomètre sensible plongé dans de l'eau qui séjourne dans la salle varie normalement d'une façon appréciable (par suite de l'évaporation, etc). La méthode à température constante de M. Hesehus diminue beaucoup la correction du refroidissement, mais elle ne l'annule pas.

Avant d'exposer mes travaux personnels, qu'il me soit permis de payer ici quelques tributs de respectueuse reconnaissance :

A M. Bouty, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, mon éminent maître, qui a mis à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire, et sous la haute direction duquel j'ai exécuté ce travail ;

A M. L. Cailletet, membre de l'Institut, mon illustre collaborateur dans des travaux antérieurs, qui a bien voulu me donner de précieuses indications pratiques pour la construction de mes appareils, et qui m'a initié à l'étude des gaz liquéfiés ;

Enfin à M. A. Joly, directeur du laboratoire de Chimie de l'École Normale, que je remercie de ses affectueux con-

seils en ce qui concerne la partie calorimétrique de ce travail, et qui a dirigé mes analyses de gaz, effectuées toutes dans son laboratoire.

MÉTHODE EMPLOYÉE DANS LES PRÉSENTES RECHERCHES SUR LA CHALEUR DE VAPORISATION DES GAZ LIQUÉFIÉS.

Cette méthode consiste à compenser, à chaque instant, le refroidissement du calorimètre *à eau* provenant de la vaporisation du gaz liquéfié au moyen d'une source de chaleur connue; j'utilise la chaleur développée par la dilution dans l'eau du calorimètre d'un poids connu d'acide sulfurique concentré.

Dans l'exposé des expériences, je décrirai :

1° La mesure de la chaleur de dilution de l'acide employé;

2° L'expérience de vaporisation proprement dite et son calcul;

3° Les résultats obtenus avec l'acide sulfureux, l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, ainsi que la préparation ou l'origine de ces gaz;

4° Quelques conséquences directes relatives à la chaleur spécifique de vapeur saturée.

CHAPITRE I.

MESURE DE LA CHALEUR DE DILUTION DE L'ACIDE SULFURIQUE EMPLOYÉ.

Je remplis d'un poids connu d'acide une ampoule de verre, d'un poids également connu, que je ferme au chalumeau; puis je la brise dans un calorimètre à eau et j'observe l'élévation de la température.

Acide sulfurique. — Comme on mesure la chaleur de dilution de chaque échantillon d'acide employé, son origine peut être quelconque et il peut renfermer des impuretés. Il est bon qu'il soit assez concentré sans l'être trop ni trop peu; s'il est trop étendu, sa chaleur de dilution est

trop faible et l'on a une source de chaleur trop peu énergique; s'il est trop concentré, on peut avoir à mesurer des poids trop petits; son avidité pour l'eau est excessive, et sa chaleur de dilution est assez facilement variable. Un calcul simple montre [1] qu'il est théoriquement utile de l'étendre.

Pour mes expériences définitives, j'ai pris 10kg d'acide sulfurique concentré et pur, dont la composition est sensiblement $SO^3,HO + 0,25HO$, et je leur ai ajouté, avec les précautions voulues, 350gr d'eau distillée, de façon que la composition fût après sensiblement

$$SO^3, HO + 0,25HO + 0,20HO = SO^3, HO + 0,45HO.$$

J'ai laissé reposer le mélange environ cinquante heures dans un grand flacon pour que la diffusion fût complète et l'acide homogène [2]. J'ai ensuite versé cet acide dans

---

(1) Si l'on mélange 1 équivalent d'acide monohydraté SO^4H avec nHO, la chaleur développée est, d'après Thomsen, en grandes calories,

$$Q_n = \frac{9n}{n+1,86}.$$

La chaleur qui reste à développer pour une dilution infinie est donc

$$9 - Q_n = \frac{9n + 9.1,86 - 9n}{n+1,86} = \frac{9.1,86}{n+1,86}.$$

Supposons maintenant que l'acide s'hydrate d'une quantité dn, quelle sera l'erreur? Elle sera, en valeur absolue,

$$dQ_n = \frac{9.1,86}{(n+1,86)^2}\,dn;$$

l'erreur relative est

$$\frac{dQ_n}{9-Q_n} = \frac{dn}{n+1,86}.$$

Par conséquent, pour une quantité d'eau constante introduite dn, l'erreur relative est d'autant moindre que n est plus grand. Il ne faut donc pas employer d'acide trop concentré.

(2) Des expériences ultérieures ont montré qu'il en était bien ainsi.

9 flacons de verre de 1^{lit}, bouchés à l'émeri, et préalablement bien desséchés. Le tout a été mis dans une pièce obscure, sous une cloche à bords rodés reposant sur un plan de verre; l'air de la cloche était desséché par de la chaux vive. Avec ces précautions, la moitié des flacons est restée incolore, les autres ont pris une légère couleur jaune, due à des traces de matières organiques.

Ampoule. — Je prends une ampoule de verre mince, à réservoir en forme d'olive, munie d'un col long et formant entonnoir à sa partie supérieure. Je la dessèche avec soin ([1]) et je la ferme avec un bon bouchon de liège.

Je la pèse, puis, à l'aide d'un entonnoir à pointe longue et fine (sans être capillaire, ce qui rendrait l'écoulement trop lent) je verse l'acide de façon à remplir presque complètement l'olive; j'étire rapidement le col à la lampe d'émailleur et je le ferme. La pesée à part du bout de verre restant avec le bouchon, de l'autre, du réservoir plein d'acide, donne : 1° le poids de l'acide, 2° le poids de l'enveloppe de verre et, par suite, sa valeur en eau.

Expérience de dilution. — L'ampoule est alors abandonnée pendant plusieurs heures dans le calorimètre vide, la salle calorimétrique étant bien close. Au moment convenable, je verse 1000^{gr} d'eau dans le calorimètre et j'y plonge un thermomètre calorimétrique de Baudin. Après quelque temps, j'observe le refroidissement de cinq en cinq minutes, pendant quinze ou vingt minutes. Puis, avec l'écraseur en platine, je brise l'ampoule d'un seul coup, je mélange rapidement les couches d'eau, j'abaisse le thermomètre dont j'ai eu soin de relever le réservoir, et je note le maximum. Généralement, celui-ci est atteint au bout d'une minute ou d'une minute et demie. Alors j'observe de

([1]) Pour dessécher tous les vases dont je me servais, je les nettoyais d'abord à l'eau distillée, puis à l'alcool à 36°, puis à l'alcool à 40°, et j'enlevais les vapeurs d'alcool par un courant d'air sec, le vase étant chauffé.

minute en minute le thermomètre, pendant quinze ou vingt minutes, pour pouvoir faire les corrections nécessaires.

Quand le mélange des couches d'eau est parfait au moment du maximum, la totalité de la chaleur de dilution est dégagée, et j'ai le maximum exact, à la petite correction près du refroidissement initial (1).

Pour montrer comment le calcul était dirigé, je citerai l'expérience suivante :

Chaleur de dilution de l'acide sulfurique; expérience du 12 *mai* 1888.

Ampoule pleine d'acide......	18^{gr},8885
Tube de verre et bouchon...	1,596
	20,4845
Ampoule vide et bouchon....	3,160
Poids apparent de l'acide....	17,3245
Correction de l'air déplacé...	+ 0,0118
Correction des poids marqués.	— 0,0027
Poids corrigé de l'acide......	π = 17,3335

Poids apparent de l'ampoule

$$18^{gr},8885 - 17^{gr},3245 = 1^{gr},564.$$

Poids en eau de l'ampoule

$$1^{gr},564 \times 0,197 = 0^{gr},307.$$

A $2^h 25^m$, je mets l'eau dans le calorimètre.

	h m	°
Refroidissement initial	2.40....	14,205
	2.45....	14,200
	2.50....	14,195

(1) Le calorimètre est en platine et du système de M. Berthelot. L'eau est mesurée avec un flacon jaugé de Baudin et ne sert qu'après un séjour minimum de vingt-quatre heures dans la salle d'expériences. Enfin, le temps est mesuré au moyen d'un compteur à secondes.

A $2^h 50^m$ je casse l'ampoule, j'agite une demi-minute et j'observe le thermomètre.

	°	m	°
$2^h 50^m = 0^m$)....	14,195	7......	16,550
0,5...	16,560	8......	16,540
1.....	16,600 (max.)	9......	16,530
1,5...	16,600	10......	16,523
2.....	16,594	11......	16,515
3.....	16,582	12......	16,506
4.....	16,580	13......	16,500
5.....	16,565	14......	16,485
6.....	16,560	15......	16,480

Le maximum a été atteint au bout d'une minute; le refroidissement par minute observé entre 5^m et 10^m, ou entre 10^m et 15^m, est identique à celui (0°,0085) observé entre 1^m et 5^m; par suite, 16°,600 est bien le maximum *apparent*.

La correction initiale est de 0°,001 par minute; le maximum *vrai* est donc

$$16°,600 + 0°,001 = 16°,601.$$

L'élévation vraie de température est

$$16°,601 - 14°,195 = 2°,406.$$

Le poids en eau total du calorimètre étant $1013^{gr},27$ [1],

---

[1] Ce poids se décompose ainsi :

	gr	
Calorimètre, écraseur, agitateur (platine)...	8,217	
Ampoule de verre..........................	0,307	$11^{gr},204$
Thermomètre calorimétrique n° 11475.......	2,68	

La valeur en eau de l'*eau acidulée* est $1017^{gr},33 \times \gamma_n$; or la chaleur spécifique γ_n est, en désignant par n le nombre des équivalents d'eau pour 1 équivalent d'acide,

$$\gamma_n = \frac{2,5 + n}{7,3 + n},$$

comme je l'ai montré antérieurement (*Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 204).

Ici,

$$n = 314,1 \qquad \gamma_n = 0,985 \qquad 1017,33\,\gamma_n = 1002^{gr},07.$$

Le poids total est donc : $1002^{gr},07 + 11^{gr},204 = 1013^{gr},27$.

la quantité Q de chaleur produite est

$$Q = 1013^{gr},27 \times 2^{\circ},406 = 2437^{cal},93.$$

La dilution a eu lieu à la température moyenne de 15°,50 (¹). Ramenons-la à la température fixe de 15°. D'après M. Berthelot, pour des liqueurs très étendues, la chaleur de dilution de l'acide sulfurique *monohydraté* varie entre 0° et 100° de 12^{cal} environ par degré et par équivalent (²). Soit δQ l'accroissement de la chaleur de dilution quand on passe de 15° à 15°,50; on a

$$\delta Q = \frac{17,333}{49} \times 12 \times 0,50 = 2^{cal},166.$$

La quantité de chaleur Q' qui *serait* dégagée à 15°,0 par $17^{gr},333$ d'acide est donc

$$Q' = Q - \delta Q = 2437^{cal},93 - 2^{cal},17 = 2435^{cal},76.$$

J'ai fait, avec le même acide sulfurique, *dix* expériences en variant les points d'acide depuis $5^{gr},601$ jusqu'à $18^{gr},738$; la température moyenne a varié depuis 12°,20 jusqu'à 18°,26. J'ai ramené tous les nombres obtenus à 15°

(¹) On a

Maximum vrai	16°,601
Température initiale	14,195
Moyenne	15,400
Moyenne	15°,400
Correction du zéro	+ 0,100
Moyenne vraie	15,500

(²) M. Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 496. — L'acide dont je me suis servi, et dont la formule est voisine de $SO^4H + \frac{1}{2}HO$, a une chaleur de dilution plus petite d'un huitième que celle de l'acide monohydraté; son coefficient est aussi plus faible que le coefficient 12 : supposons que ce soit dans le même rapport, on obtient ainsi le nombre 10,5. Pour simplifier les calculs, les corrections étant généralement petites, on peut admettre le coefficient 10.

comme précédemment. Voici les données de toutes les expériences :

Numéro d'ordre.	Date de l'expérience.	Poids d'acide. π.	Élévation vraie de température.	Q' ramené à 15°.	$\frac{Q'}{\pi}$.
		gr	o	Cal	
VIII.	17 mai 88	5,601	0,818	826,5	147,57
II.	1 mai 88	5,642	0,795	806,6	142,96
VII.	15 mai 88	9,382	1,342	1357,05	144,65
IX.	19 mai 88	9,494	1,3675	1376,6	145,00
I.	27 avril 88	10,264	1,460	1485,6	144,735
X.	22 mai 88	11,509	1,629	1640,6	142,55
V.	9 mai 88	13,323	1,880	1901,5	142,72
IV.	5 mai 88	15,826	2,2015	2232,6	141,07
VI.	12 mai 88	17,3335	2,409	2435,8	140,70
III.	3 mai 88	18,738	2,600	2635,9	140,67

La dernière colonne montre que le rapport $\frac{Q'}{\pi}$ diminue d'une façon continue lorsque le poids π d'acide augmente; la régularité de cette variation est un criterium sûr de la valeur des expériences. A l'inspection de cette dernière colonne on peut donc affirmer que l'expérience II est absolument mauvaise, et qu'il faut la rejeter; on voit aussi que l'expérience X n'est pas très bonne non plus et qu'elle donne une valeur par défaut, tandis que l'expérience III donne un nombre par excès.

Je n'ai pas fait d'expérience avec des poids d'acide inférieurs à 5 grammes, parce que l'élévation de température devenant inférieure à 0°,75 est déterminée avec moins de précision ; en outre, l'absorption d'une petite quantité d'eau a, dans ce cas, une influence considérable sur le résultat final.

Je n'ai pas été au delà de 18gr,738 parce que je n'en avais pas besoin et que, les élévations de température dépassant 2°,600, la correction du refroidissement devient considérable, et par suite incertaine.

Les neuf expériences acceptables étant, les unes par

excès, les autres par défaut, il était nécessaire de résumer tous les résultats au moyen d'une formule empirique convenable. Je me suis laissé guider par cette considération que la forme *hyperbolique* représente merveilleusement les propriétés des dissolutions étendues en fonction de la dilution (éthérification, chaleur spécifique, chaleur de dilution) et j'ai essayé la formule

$$Q' = \frac{a\pi}{b + \pi},$$

en calculant les deux constantes par la méthode des moindres carrés.

Le Tableau suivant donne la comparaison de cette formule avec l'expérience :

Expérience.	π.	Q' observé.	Q' calculé.	Δ.
	gr	Cal	Cal	Cal
VIII.	5,601	826,5	825,7	− 0,8
VII.	9,382	1357,05	1361,0	+ 3,95
IX.	9,494	1376,6	1376,6	0,0
I.	10,264	1485,6	1483,1	− 2,5
X.	11,509	1640,6	1654,8	+ 14,2
V.	13,323	1901,5	1901,2	− 0,3
IV.	15,826	2232,6	2235,25	+ 2,65
VI.	17,3335	2435,8	2433,2	− 2,6
III.	18,738	2635,9	2615,4	− 20,5
				ΣΔ = − 5,9

Cette comparaison justifie les prévisions auxquelles conduit la considération du rapport $\frac{Q'}{\pi}$ en ce qui concerne les expériences III et X. A ces expériences près, la formule

$$(1) \qquad Q' = \frac{34466,626\pi}{228,2 + \pi}$$

donne très exactement la chaleur de dilution à 15° de l'acide sulfurique employé pour des valeurs de π atteignant

18gr. Elle indique, comme cela doit être, que, π croissant indéfiniment, $\frac{Q'}{\pi}$ tend vers zéro [1].

Remarque. — On peut se demander si les précautions prises (*voir* p. 17 et 18) pour la conservation de l'acide sulfurique ont été efficaces et si, pendant les deux ans que l'acide m'a servi, sa chaleur de dilution n'a pas varié sensiblement.

A cet effet, vers la fin de mon travail, j'ai prié M. P. Petit, chargé de cours à la Faculté des Sciences de Nancy, que je remercie de son gracieux concours, de bien vouloir prendre à nouveau les chaleurs de dilution des deux flacons d'acide sulfurique qui m'avaient servi [2].

---

(1) Ne me laissant guider par aucune remarque, j'ai d'abord essayé de relier toutes les valeurs de Q' au moyen d'une formule parabolique à trois termes. J'ai obtenu ainsi la formule

$$(2) \qquad Q' = 153,4305\,\pi - 1,16006\,\pi^2 + 0,02496\,\pi^3$$

dont j'ai calculé les coefficients par la méthode des moindres carrés. La comparaison avec l'expérience est donnée ci-après :

Expérience.	Q' observé.	Q' calculé.	Δ.
	Cal	Cal	Cal
VIII	826,5	827,3	+ 0,8
VII	1357,05	1357,95	+ 0,90
IX	1376,6	1373,4	− 3,2
I	1485,6	1479,6	− 6,0
X	1640,6	1650,2	+ 9,6
V	1901,5	1881,9	−19,6
IV	2232,6	2236,55	+ 3,95
VI	2435,8	2440,9	+ 5,1
III	2635,9	2631,9	− 4,0

La formule (2) représente assez bien l'expérience; cependant elle s'en éloigne plus que la formule (1). Elle est très mauvaise pour les grandes valeurs de π, car elle indique que $\frac{Q'}{\pi}$ croît indéfiniment avec π. La formule hyperbolique à deux constantes est donc préférable.

(2) Je ne me servais des flacons que jusqu'à la moitié; de cette façon, la petite quantité de vapeur d'eau absorbée pendant les mani-

Voici les données des expériences :

Flacon n° 1. — A servi en 1888 et est resté en réserve, plein aux deux tiers, pendant un an.

Poids d'acide employé ... $11^{gr},564$
Élévation de température. $1°,602 = 18°,872 - 17°,270$

Chaleur développée, ramenée à $+15°$ ... $1619^{Cal},6$
» calculée par la formule (1)...... $1620^{Cal},7$

Flacon n° 2. — A servi en 1889; bouteille pleine un peu moins qu'à moitié.

Poids d'acide employé ... $12^{gr},398$
Élévation de température. $1°,760 = 19°,100 - 17°,340$

Chaleur développée, ramenée à $+15°$.... $1779^{Cal},3$
» calculée par la formule (1)...... $1781^{Cal},6$

Il y a entre les résultats trouvés et calculés par la formule (1) une concordance parfaite; par conséquent, l'emploi de cette formule a toujours été légitime. De plus, on peut conclure, d'après le Tableau de la page 23 et la vérification ultérieure, que la formule doit être exacte à $\frac{1}{1000}$ près environ.

Enfin, dans mes premiers essais, et pour l'étude de la méthode qui est exposée plus loin, je me suis servi d'un kilogramme d'acide sulfurique pur du commerce, *que je n'ai pas étendu,* et dont j'ai déterminé la chaleur de dilution par *onze* expériences, en ramenant les résultats à $+10°$. Ces résultats sont représentés par la formule purement empirique

$$Q = 171\pi - \frac{1}{80}\pi^3, \tag{3}$$

comme le montre le Tableau suivant :

---

pulations était répartie sur une grande masse d'acide et était peu sensible.

Expérience	Date de l'expérience.	π.	Élévation de température.	Q' observé.	Q' calculé.	Δ.
		gr	°	Cal	Cal	Cal
VII.	9 mars 88	2,905	0,490	495,05	496,45	+ 1,4
IV.	27 févr. 88	6,778	1,1325	1156,15	1155,0	— 1,15
III.	25 févr. 88	8,491	1,4175	1447,9	1444,65	— 3,25
VI.	7 mars 88	8,661	1,454	1480,2	1472,3	— 7,9
VIII.	12 mars 88	11,119	1,865	1883,4	1884,2	+ 0,8
II.	23 févr. 88	11,961	1,9825	2017,3	2023,9	+ 6,6
IX.	13 mars 88	16,501	2,700	2720,0	2765,4	+ 45,4
I.	17 févr. 88	18,041	2,948	2987,55	3011,6	+ 24,05
X.	16 mars 88	18,127	2,990	3009,1	3025,2	+ 16,1
XI.	10 mars 88	23,471	3,857	3905,5	3851,6	— 53,7

Outre l'expérience V, dont je n'ai même pas tenu compte, il y a trois expériences nettement mauvaises : celles qui portent les numéros I, IX et XI et qui ont été faites avec de grandes valeurs de π. Toutes les autres sont acceptables, et l'on peut dire que la formule (3) représente bien les expériences pour des valeurs de π inférieures à 16^{gr}. Or, dans les expériences de vaporisation, je n'ai jamais atteint ce poids d'acide. Les nombres que la formule (3) a fournis pour le calcul de presque toutes les chaleurs de vaporisation de l'acide sulfureux sont donc corrects.

CHAPITRE II.

MESURE DE LA CHALEUR DE VAPORISATION D'UN GAZ LIQUÉFIÉ.

Description de l'appareil. — Le réservoir à gaz liquéfié est essentiellement un récipient cylindrique de cuivre R (*fig.* 2), fermé en bas, très solide, formé de deux emboutis vissés et soudés à l'argent sur une bague intérieure de laiton de 2^{cm} de long et de 2^{mm} à 3^{mm} d'épaisseur [1].

---

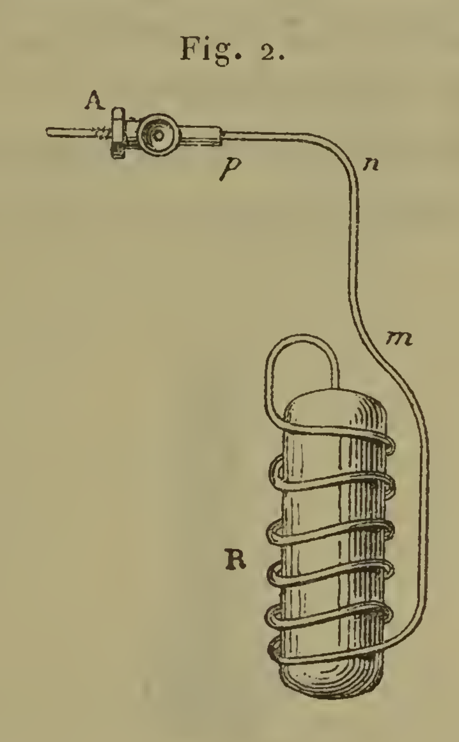
[1] Ces emboutis proviennent des forges d'Audicourt. Primitivement, on les avait vissés et soudés l'un sur l'autre, en prenant le pas de vis sur leur épaisseur ; mais on créait ainsi un point faible dont l'existence a été démontrée par une explosion dont j'ai été victime.

Les dimensions du réservoir sont les suivantes :

	cm
Diamètre intérieur............	3,0
Hauteur totale extérieure......	9,0
Épaisseur des parois...........	0,38

Ce réservoir communique, à la partie supérieure, avec un long serpentin de petit diamètre enroulé autour de lui ; ce serpentin a un développement de 1^m environ, un dia-

Fig. 2.



mètre intérieur de $0^{cm},3$ et une épaisseur de parois de $0^{mm},5$. A sa naissance, il forme une crosse, redescend en cinq ou six spires, puis remonte verticalement dans l'axe du cylindre et se termine par une partie horizontale de 9^{cm} de longueur. Le volume intérieur total du réservoir et du serpentin est d'environ 60^{cc}.

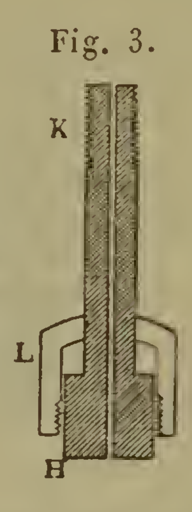
L'ensemble est plongé dans un calorimètre Berthelot, et est *doré extérieurement* pour empêcher l'attaque de l'acide. Une planchette de bois, placée transversalement, suffit à l'équilibre et à la suspension de l'appareil. Celui-ci a été préalablement essayé à l'eau comprimée et à l'acide carbonique liquide, et peut résister à une pression de plus de 100 atmosphères.

Le serpentin est soudé à l'étain à un robinet à pointeau A, en nickel [1], qui communique, à l'aide d'un raccord et d'un tube de cuivre identique à celui du serpentin, avec un robinet à pointeau B de grandes dimensions (*fig.* 7).

Le tube de jonction des deux robinets est interrompu en son milieu par un étranglement [2] précédé d'un raccord en laiton dont la troisième branche se rend à un manomètre métallique sensible M. Au sortir du robinet B, le gaz s'échappe au dehors en passant à travers un barboteur à glycérine Z, qui permet de se rendre compte de la régularité de la vaporisation [3].

L'isolement thermique du récipient R est réalisé par un raccord en *celluloïd,* figuré ci-contre en vraie gran-

Fig. 3.



deur, dont l'extrémité H s'adapte sur le côté du robinet A contre lequel elle est serrée par un anneau à vis L; l'autre

---

[1] Les robinets en nickel s'usent difficilement, car le métal est très dur; mais ils ont l'inconvénient de se laisser traverser par les gaz comprimés quand le nickel est poreux, ce qui arrive fréquemment. Il faut alors les étamer extérieurement pour boucher les pores, et essayer sous l'eau le réservoir contenant de l'acide carbonique liquide, par exemple.

[2] Cet étranglement est constitué par un fil capillaire de cuivre de 5^{cm} à 6^{cm} de long soudé à l'intérieur du tube de cuivre de jonction.

[3] La glycérine est préférable à l'huile, parce que celle-ci noircit rapidement et se gèle en hiver, tandis que la première reste toujours incolore et fluide.

extrémité K peut se visser sur un tube de laiton, soudé lui-même au tube de dégagement du gaz ([1]). Le coefficient de conductibilité calorifique du celluloïd n'étant que les $\frac{8}{10}$ de celui du bois, comme je m'en suis assuré par une expérience directe ([2]), un calcul simple montre que la quantité de chaleur qui passe à travers le raccord cylindrique en quarante minutes, en supposant une différence de température de 0°,1 entre ses deux extrémités, est absolument négligeable.

Pour diminuer autant que possible la partie coudée *mnp* du réservoir R qui ne plonge pas dans l'eau du calorimètre, j'ai employé l'enceinte Berthelot d'un demi-litre, bien que le poids de l'eau calorimétrique fût de 1000^{gr}. Comme calorimètre proprement dit, j'ai alors employé un vase cylindrique mince de laiton doré ([3]) ayant les dimensions suivantes :

	cm
Diamètre intérieur..........	10,0
Hauteur....................	16,0
Poids......................	157^{gr},21

L'appareil comprend, en outre, un flacon de verre rempli de l'acide sulfurique précédemment étudié, et

([1]) Pour empêcher les fuites, même sous des pressions de 75^{atm}, il suffit d'enduire l'extrémité K de mastic Golaz et de chauffer doucement le tube de laiton pendant qu'on visse le raccord. On achève par un bourrelet de mastic qui adhère sur le tube et le raccord. On peut employer également de la glu marine ou de l'arcanson ; mais le mastic Golaz me semble préférable.

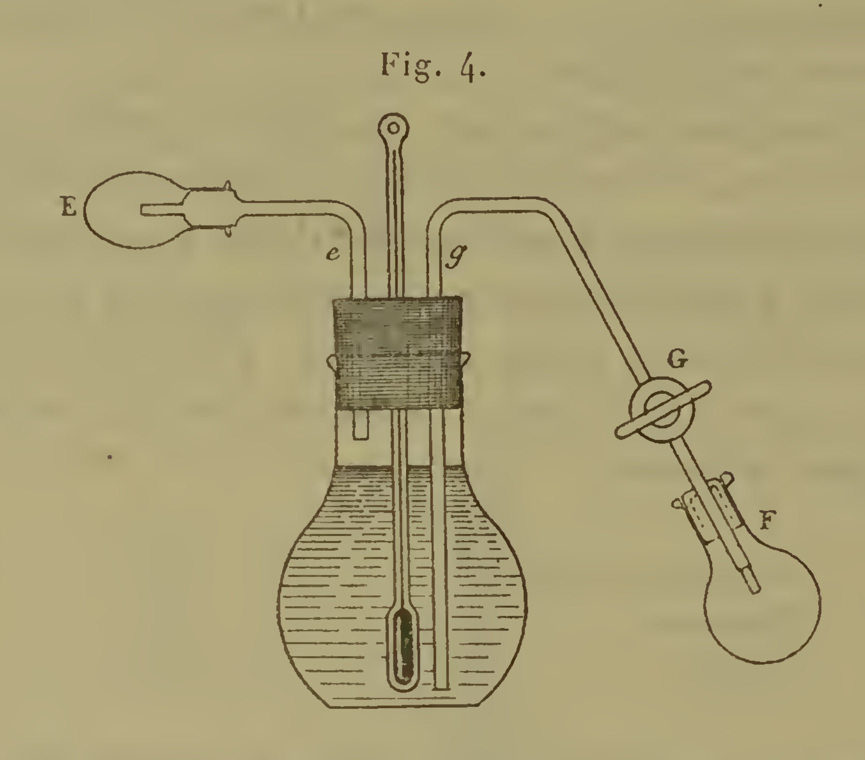
Les raccords en celluloïd, ainsi que le réservoir R, le robinet B et le manomètre, ont été construits avec beaucoup de soin par M. Ducretet, que je remercie de sa complaisance.

([2]) J'ai fait l'expérience d'Ingenhousz avec des barres de mêmes dimensions recouvertes de cire et chauffant avec de l'huile à 200°. Dans ces conditions, on sait que les coefficients de conductibilité sont approximativement proportionnels aux carrés des longueurs de cire fondue.

([3]) Extérieurement et intérieurement.

fermé hermétiquement par un bouchon de caoutchouc à trois trous laissant passer respectivement : un thermomètre au $\frac{1}{5}$ de degré dont le petit réservoir plonge tout entier dans le liquide ; un tube de verre E*e*, coudé à angle droit, fermé à l'extérieur par un bouchon de verre rodé, et un second tube G*g*, deux fois recourbé, plongeant jusqu'au fond. Ce dernier porte un robinet de verre à deux

Fig. 4.



voies et est fermé par un bouchon de verre F en forme de ballon. Voici les dimensions de l'appareil :

	cm
Hauteur du flacon.................	6,6
Largeur de la panse...............	4,5
Hauteur totale....................	18,0

Ce flacon renferme ordinairement de 155^{gr} à 165^{gr} d'acide sulfurique, et son mode de fermeture est si parfait qu'il n'absorbe, en général, qu'un milligramme de vapeur d'eau par jour. Lorsqu'il n'est pas en expérience, il reste constamment dans l'atmosphère sèche de la cage de la balance (¹).

(¹) Je me suis servi d'une grande balance à densité des gaz, construite par Hempel, et appartenant au cabinet de Physique de la Sor-

Dans les pesées, j'annihile les effets du pouvoir hygrométrique du verre au moyen d'un flacon-tare identique placé dans l'autre plateau de la balance.

Pour me servir du flacon, j'enlève rapidement les bouchons de verre E, F, et, avec une poire en caoutchouc, j'amorce le siphon formé par le tube G*g* en ouvrant, puis fermant le robinet de verre; enfin, je mets le tube E*e* en communication par un caoutchouc avec l'air sec d'un tube à chaux vive.

Avant l'expérience de vaporisation, il faut procéder au remplissage du réservoir R.

Appareil de remplissage. — L'acide carbonique et le protoxyde d'azote liquides sont contenus dans les bouteilles de fonte bien connues, fermées par des robinets à pointeau; l'acide sulfureux, au contraire, est en siphon. Il faut deux dispositifs de remplissage, les raccordements des tubes se faisant de façon différente; toutefois, le procédé de remplissage est le même.

La bouteille à gaz liquéfié est reliée au récipient R par un tube desséchant rempli de ponce sulfurique qui communique avec une machine pneumatique à mercure et un manomètre métallique. Les raccords sont tels que l'appareil tient indifféremment le vide ou la pression. Au commencement, je fais le vide à 2^{mm} ou 3^{mm} de mercure sur l'ensemble des tubes, y compris le tube desséchant; puis je pratique deux *lavages* avec le gaz, et fais de nouveau le vide pour chasser l'air complètement. A ce moment, j'entoure le récipient R d'un mélange de glace et de sel, et je fais arriver le gaz dont la pression est accusée, à chaque instant, par le manomètre.

Acide sulfureux. — L'appareil a l'apparence ci-contre (*fig.* 5). Des deux tubes en U, fixés sur la planchette verti-

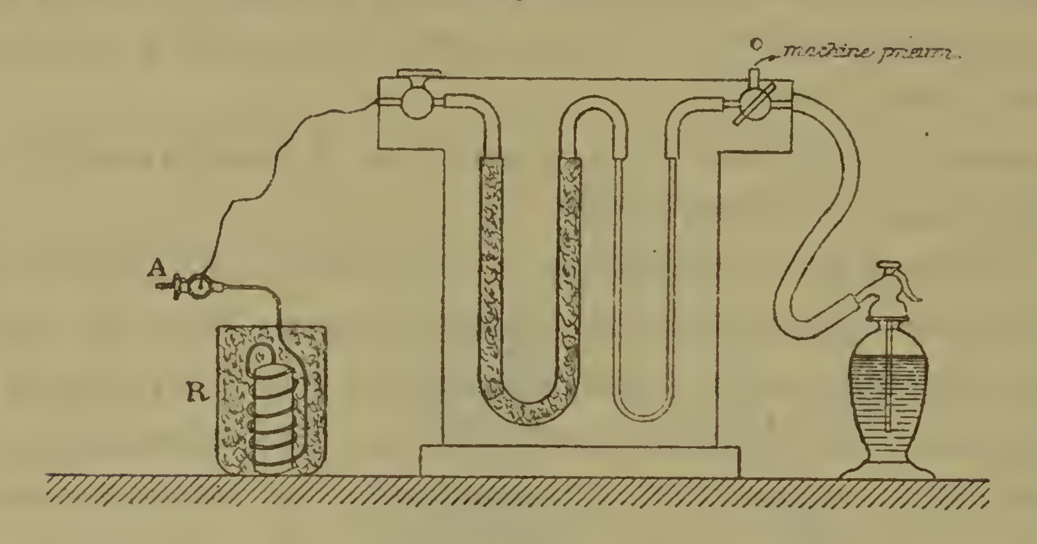
---

bonne depuis 1867. Les poids marqués ont été, à nouveau, vérifiés par M. Deleuil au cinquième de milligramme.

cale, l'un contient la ponce sulfurique, l'autre sert de *réservoir* et reçoit l'excès d'acide sulfureux liquide provenant d'un trop grand débit du siphon.

Les tubes de jonction sont en plomb, et sont reliés aux robinets et aux autres tubes de l'appareil au moyen de mastic Golaz.

Fig. 5.



Acide carbonique et protoxyde d'azote. — A cause des fortes pressions, l'appareil est tout entier métallique. Il comprend, outre la bouteille à gaz liquéfié I (*fig.* 6), un tube en U en cuivre, T, fermé par des raccords en laiton se vissant sur lui avec interposition d'un cuir. Ce tube contient de la ponce sulfurique, et, pour éviter toute attaque, il a été *doré intérieurement* [1].

La pression est donnée par le manomètre métallique M gradué de 2^{atm} en 2^{atm} jusqu'à 100^{atm}. Un tube capillaire en plomb, interrompu par un robinet à pointeau C, met tout l'appareil en communication avec la pompe à mercure. Quand le vide est fait et qu'on veut remplir le récipient R, on ferme le robinet C qui isole

---

[1] Par amalgamation : il a été impossible de le faire par électrolyse. On peut fermer ce tube au moyen de deux bouchons de laiton à vis et le transporter ainsi d'un endroit à un autre, plein de la substance desséchante.

l'ensemble de l'appareil de la machine pneumatique (¹).

Quand le réservoir est rempli, on ferme le robinet A,

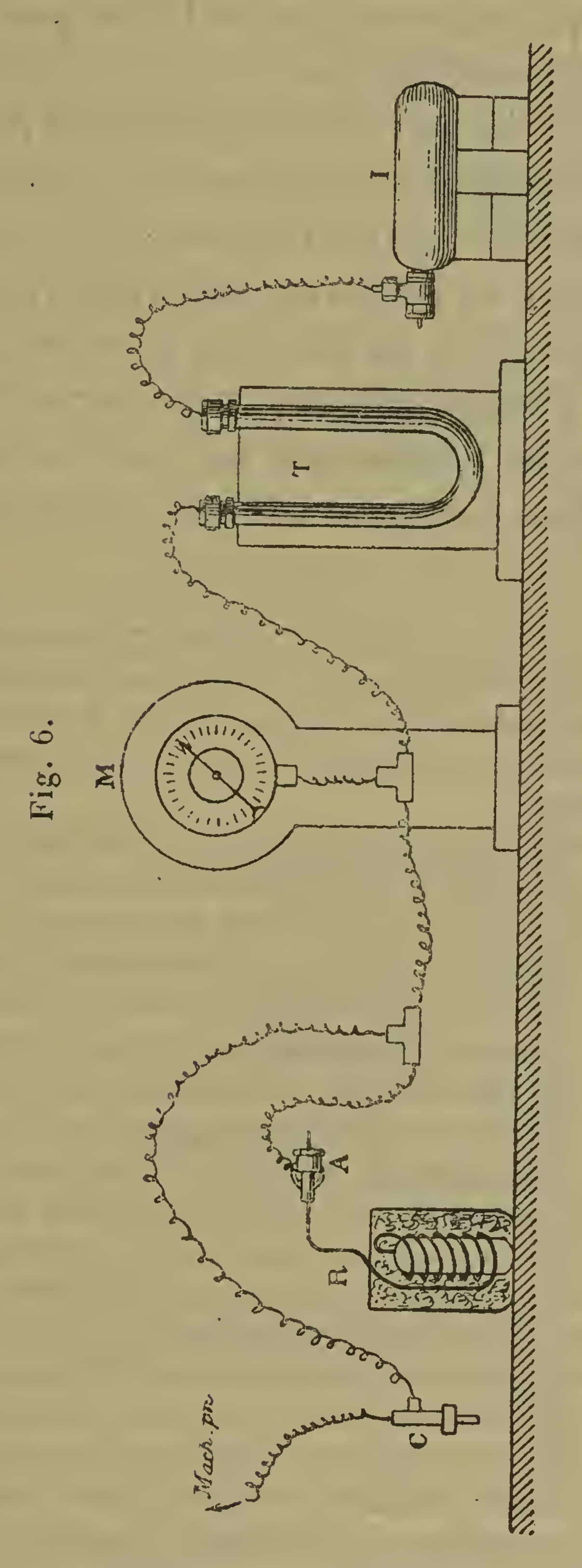


Fig. 6.

on défait le raccord, et, après avoir enlevé l'excès de gaz, on le lave à l'eau, puis à l'alcool ; puis on le sèche et on

(¹) Il est bon de laisser la tension maximum s'établir dans l'appareil au commencement ; on la note, puis on ouvre lentement le robinet A :

le pèse pour avoir, par différence, le poids de gaz liquéfié introduit.

Expérience de vaporisation. — Le récipient R (*fig.* 7), soigneusement desséché et pesé ([1]), est installé sur le calorimètre pendant plusieurs heures pour qu'il prenne bien la température de la salle d'expérience ([2]). Je fais de même pour le flacon à acide, taré à l'avance, qui est simplement posé sur le feutre de l'enceinte calorimétrique, où il est maintenu par un fil de fer fin. Puis je verse dans le calorimètre 1000^{gr} d'eau distillée et j'y plonge un thermomètre calorimétrique de Baudin qui me sert en même temps d'agitateur. Après quelques minutes, j'observe le refroi-

---

la pression baisse jusqu'à atteindre la valeur correspondant à la température du mélange réfrigérant. On ferme, on introduit de nouveau du gaz, etc. Après quelques opérations, on sait à quelle variation de pression du manomètre correspond l'introduction d'un gramme de gaz liquéfié dans l'appareil.

A cause de l'irrégularité de l'ébullition des gaz liquéfiés, il faut s'arranger pour qu'il n'y ait de liquide dans le réservoir que jusqu'à la moitié ou aux deux tiers. Pour éviter absolument la présence du liquide dans le serpentin, il est utile, le remplissage terminé, de disposer le réservoir de façon que la partie inférieure *seule* (et non le serpentin) plonge dans un mélange de glace et de sel. Alors le réservoir se refroidit beaucoup plus vite que le serpentin, et le liquide qui a pu rester dans celui-ci distille en vertu du principe de la paroi froide.

([1]) Toutes les pesées, soit du récipient R, soit du flacon à acide, sont faites *au moins deux fois* à vingt-quatre heures de distance, pour vérifier la constance du poids, ou apprécier la perte pour le premier, le gain pour le second. Étant donnés le faible diamètre du robinet de nickel A et la perfection de sa construction, il n'y avait pas de perte sensible en plusieurs jours avec des pressions de 60 atmosphères.

([2]) La salle d'expérience est bien close et ne reçoit jamais directement le soleil; dans ces conditions, la température varie peu en vingt-quatre heures et d'une manière continue. Cette variation diurne, observée avec un thermomètre à maxima et à minima de Rutherford, oscillait entre 1° et 1°,5 et ne dépassait que très exceptionnellement 2° certains jours d'hiver. Cette salle, étant située *au troisième étage*, la variation *annuelle* de température est très grande. Cette variation, suivie jour par jour pendant près de deux ans, m'a montré un minimum de + 2°,5 qui a lieu entre le 25 décembre et le 3 ou 4 janvier, et que je n'ai jamais pu utiliser, et un maximum d'environ 22° ou 23°.

dissement initial qui est en général, par minute, compris entre 0°,001 et 0°,0005. Puis je commence l'expérience

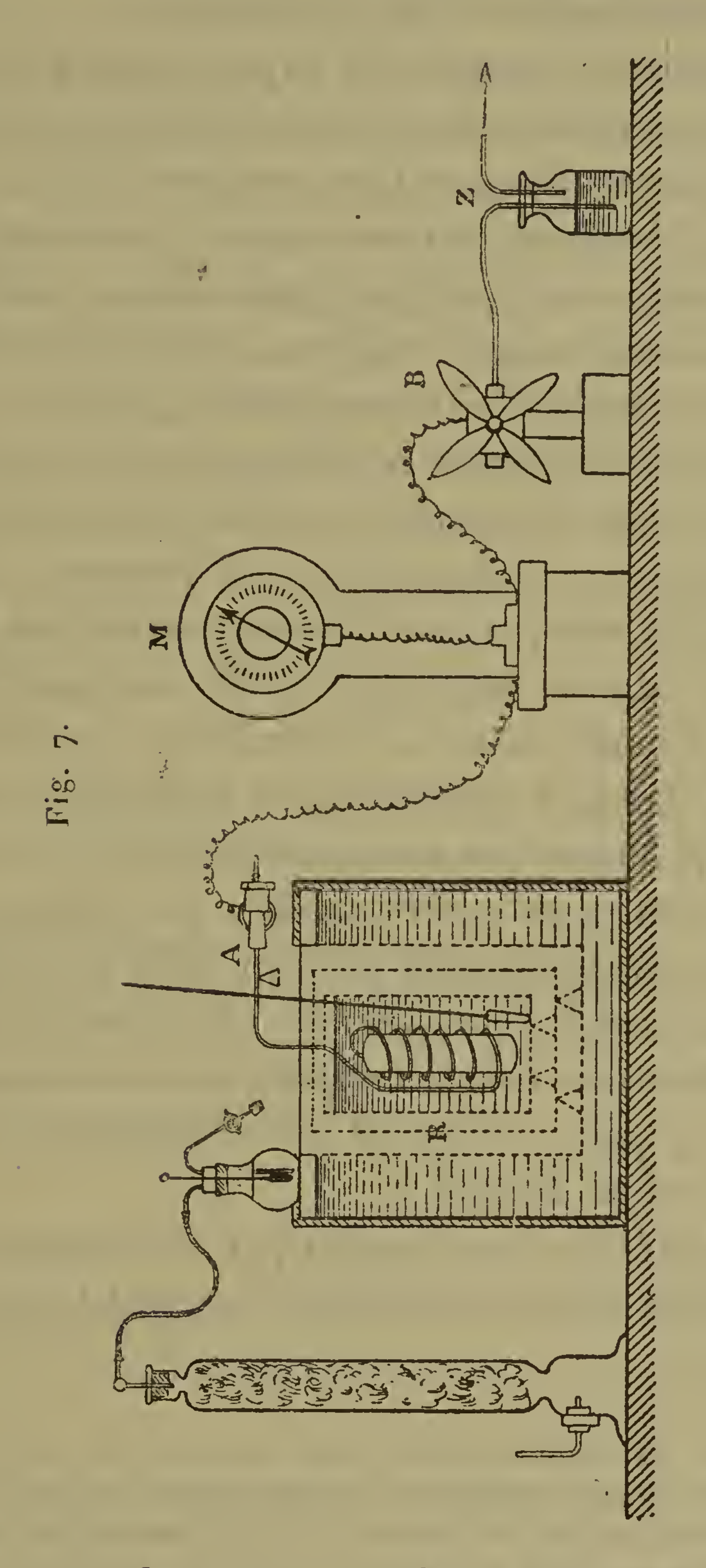


Fig. 7.

en ouvrant *très lentement* (1) le robinet A, le robinet B

(1) Il faut ouvrir lentement pour éviter la *détente* qui tend toujours à se produire au début de l'écoulement. A cet effet, on tient le robinet A à l'aide d'un étau à main isolé par du papier de verre, et on tourne le pointeau avec une clef également isolée par un manche en bois.

étant fermé. Au bout de trois ou quatre minutes, le manomètre s'arrête et indique la pression p de la vapeur saturée à la température t° de l'expérience.

Pendant tout le temps de la vaporisation du liquide, je fais couler goutte à goutte dans le calorimètre l'acide sulfurique du flacon de verre taré, en ayant soin de mélanger les couches d'eau avec le thermomètre calorimétrique ([1]). Je puis ainsi, avec quelques précautions, maintenir la température constante à quelques centièmes de degré près en plus ou en moins de la température initiale.

J'ouvre alors lentement le robinet B et je règle l'écoulement du gaz de façon qu'il se fasse sous une pression $p - \varepsilon$ constante ; la diminution de pression ε est aussi petite que l'on veut, et, en la faisant varier, on fait varier le débit. La détente est ainsi réduite au minimum. A la fin de l'expérience (durée de l'écoulement, quinze minutes environ) je ferme brusquement le robinet B; la pression remonte rapidement (en une demi-minute ou une minute) non à la valeur p primitive, mais à une valeur $p - \varepsilon'$ un peu inférieure, et qui est la pression de la vapeur saturée à la température t' de l'intérieur du récipient R, laquelle est un peu plus basse que la température constante du calorimètre ([2]); puis, l'appareil se réchauffant, la pression reprend sa valeur initiale p.

Après l'arrêt de l'écoulement par la fermeture du robinet B, je verse dans le calorimètre un petit excès d'acide

---

([1]) Ce qui est d'autant plus facile que, l'acide sulfurique étant beaucoup plus lourd que l'eau, les gouttes d'acide vont au fond. Comme elles ne tombent que de 3^{cm} de haut, il n'y a pas de projections d'eau.

([2]) La connaissance de ε' permet de calculer l'abaissement $t - t'$ de la température intérieure, connaissant par les Tables de Regnault la variation de pression par degré; $t - t'$ n'a pas dépassé $0^{\circ},3$ dans les expériences faites sur l'acide sulfureux.

La détermination de ε' est à peu près impossible dans le cas des fortes pressions, c'est-à-dire dans le cas de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote.

sulfurique, de manière que la température soit de 0°,05 environ supérieure à la température initiale t°. Je ferme le robinet de verre du flacon et je mets les bouchons rodés pour l'isoler de l'air. Le calorimètre prend son équilibre de température, et j'observe le refroidissement final pendant un temps plus ou moins long.

L'expérience est alors terminée. Je ferme le robinet A [1], je défais le raccord et je plonge le récipient R dans de l'eau distillée légèrement alcoolisée qui enlève les dernières traces d'acide sulfurique; après quoi, ce récipient est séché à l'alcool et porté sous la balance, où l'évaporation de l'alcool s'achève. Pendant ce temps, j'ai noté la diminution de poids du flacon à acide. Je fais de même pour le récipient R. Voici, à titre de renseignement, les données et le calcul d'une expérience.

Chaleur de vaporisation de l'acide carbonique; expérience du 14 *décembre* 1888.

Poids initial du récipient R (d'après 2 pesées).......	416gr,322
Poids initial du flacon à acide (d'après 2 pesées).....	151gr,624

A 2h38m, l'eau est mise dans le calorimètre ainsi que le thermomètre calorimétrique n° 11338.

	h m	o
Refroidissement initial	2.45.............	7,3
	2.50.............	7,339 ou 340
	2.55.............	7,334
	3. 0.............	7,330
	3. 5.............	7,324

A 3h5m, j'ouvre doucement le robinet A, et la vaporisation commence.

---

[1] Souvent, pour éviter une fuite possible du raccord en celluloïd, dont une secousse peut faire casser le masticage, j'ai fermé ce robinet avant la complète observation du refroidissement final.

	Minutes.	Thermomètre calorimétrique.	Pression.
$3^h5^m =$	0^m	7°,324	atm
	2	L'écoul. commence	37
	4	7°,23	36
	5	7°,38	36,6
	6	7°,32	»
	7	7°,34	»
	8	7°,44	37,4
	10	7°,36	»
	11,5	7°,28	»
	12	7°,30	37,1
	13	7°,33	»
	14	7°,30	37,3
	15	7°,32	»
	16	7°,32	»
	17	7°,33	37,5
	18	Je ferme le rob. B	37,8
	20	»	38,2
	20,5	7°,32	»
	23	7°,305	38,3
	25	7°,303	38,5
	27	7°,300	38,5
	30	7°,296	»
	32	7°,291	»
		Je ferme le robinet A	
	35	7°,289	38,8

Note. — Expérience très régulière, sans fuite.

Perte de poids du flacon à acide.	Nombre brut	$5^{gr},760$
	Nombre corrigé	$\pi = 5,763$
Perte de poids du récipient R.	Nombre brut	$416^{gr},322 - 401^{gr},925 = 14,397$
	Nombre corrigé	$P' = 14,395$

Poids vrai du liquide vaporisé .... $P = P' \dfrac{\delta}{\delta - \delta'}$

δ et δ' sont les densités du liquide et de la vapeur saturée

à la température x de l'expérience [1]; on a donc

$$P = 14^{gr},395\,\frac{0,8672}{0,7404} = 16^{gr},861.$$

Chaleur dégagée par la dilution de l'acide = Q' :

$$Q = \frac{34466,626 \times 5,763}{228,2 + 5,763} = 349^{Cal},00.$$

Correction provenant de ce que la dilution a eu lieu à 7°,25 et non à 15° :

$$dQ = -\frac{5,763}{49} \times 10 \times 7,75 = -8^{Cal},0 \text{ environ},$$

$$Q' = Q + dQ = 841^{Cal},0.$$

Corrections.

Refroidissement en 27^m [2].........	— 0°,030
A ajouter (on est revenu à 7°,300 au lieu de 7°,324).................	+ 0°,024
Total.............	— 0°,006

---

(1) J'admets comme température de l'expérience la température *initiale*. Or, si la vaporisation commence à $t°$, elle finit à $t' < t$; elle s'effectue donc à la température moyenne $\frac{t+t'}{2}$, inférieure de 0°,15 ou 0°,2 à la température initiale. Alors le coefficient $\frac{\delta}{\delta - \delta'}$ diminue un peu ; par suite, la chaleur de vaporisation augmente, ce qui doit arriver, puisque la température est plus basse. Il se produit, dans la réalité, une compensation comme le calcul direct le montre. Il est donc plus simple, et dans les limites compatibles avec la précision des expériences, de faire le calcul avec la température initiale.

La correction du zéro du thermomètre n° 11338 étant — 0°,068, on a

$$x = 7°,324 - 0°,068 = 7°,256$$

ou 7°,25 en nombres ronds.

Or

$$\begin{cases} \delta = 0,350 + 0,0035\,t + 0,101\sqrt{31° - 7°,25}\ldots = 0,8672 \\ \delta' = 0,5668 - 0,00426\,t - 0,084\sqrt{31° - 7°,25}\ldots = 0,1268 \end{cases}$$

d'après MM. Cailletet et Mathias (*Journal de Physique*, 2e série, t. V; 1886).

(2)

Refroidissement initial ($2^h 50^m$ à $3^h 5^m$)....	0°,01 en 10^m
Refroidissement final (27^m à 35^m).........	0,01 en 8
Refroidissement moyen..........	0°,01 en 9^m

La valeur en eau du calorimètre étant $1069^{gr},7$ [1], les deux corrections précédentes équivalent à

$$-0°,006 \times 1069,7 = -6^{Cal},4 \text{ environ,}$$
$$\text{correction du voisinage de l'observateur} = +6^{Cal},2 \ (^2).$$

Comme la somme algébrique des corrections précédentes est sensiblement nulle, la chaleur absorbée à $7°,25$ par la vaporisation à pression et à température constante de $16^{gr},861$ d'acide carbonique liquide est égale à $841^{Cal},0$ et l'on a

$$\lambda_{7°.25} = \frac{841}{16,861} = 49^{Cal},88, \quad \text{ou sensiblement} \quad 49^{Cal},9.$$

Remarques sur la méthode précédente. — On pourrait avoir quelque doute sur l'efficacité de telle ou telle disposition de mes expériences.

I. Pendant l'écoulement de l'acide, le flacon communique avec un tube rempli de chaux vive par un caoutchouc. Si l'air est mal desséché, il y a absorption de vapeur d'eau par l'acide, et la perte de poids du flacon est diminuée; chose plus grave encore, la nature de l'acide et, par suite, sa chaleur de dilution seront altérées. Pour voir ce qu'il en est, le flacon à acide étant pesé avec soin, je l'ai mis en relation avec le tube desséchant pendant vingt mi-

---

(1)

		gr
Valeur en eau du calorimètre.	Eau	1000,0
	Calorimètre de laiton doré	14,7
	Thermomètre n° 11338	3,8
	Récipient R vide	34,8
	Acide carbonique, sa chaleur spécifique étant, prise en bloc, égale à 0,5	16,4
	Poids en eau total	1069,7

(2) Le voisinage de l'expérimentateur échauffe l'acide, dont la température moyenne a été de 2°,7 supérieure à celle de l'eau du calorimètre. Soit 0,4 environ sa chaleur spécifique, on a la correction additive

$$+5^{gr},763 \times 0,4 \times 2,7 = +6^{Cal},2.$$

nutes, puis je l'ai pesé de nouveau ; je n'ai constaté aucune augmentation de poids.

II. La dorure du récipient R et du calorimètre de laiton est-elle efficace contre l'attaque de l'acide? C'est ce qu'a décidé l'expérience suivante, faite le 20 avril 1889.

Le calorimètre et le récipient dorés sont d'abord pesés ; puis je mets dans le premier 1000gr d'eau acidulée par 3gr,5 d'acide sulfurique (1), et j'y laisse le récipient R plongé pendant deux heures, à la température de 13°. Au bout de ce temps je lave, je sèche les deux appareils à la manière habituelle, et je les pèse de nouveau.

Récipient doré	avant.......	gr 376,514
	après.......	376,505
	Perte.....	0,009
Calorimètre doré	avant.......	157,327
	après.......	157,312
	Perte.....	0,015

Ramenons la perte à ce qu'elle serait pour 1gr d'acide et pour une minute, on trouve :

	mgr
Pour le récipient.................	0,0215
Pour le calorimètre...............	0,0360.

L'erreur qui en résulte pour la variation de poids du récipient R pendant une expérience est de l'ordre des erreurs possibles. D'autre part, la dissolution du cuivre par l'acide sulfurique a dégagé une quantité de chaleur facile à calculer, et qui est, par minute, de l'ordre du dixième de calorie, ce qui est insensible au thermomètre. La dorure paraîtra efficace, surtout si l'on remarque que

(1) Proportion un peu plus grande que le poids moyen employé dans les expériences de vaporisation exécutées en 1889.

le récipient R servait depuis dix-huit mois environ et que le calorimètre était redoré depuis deux mois.

III. Il est nécessaire, à la fin de chaque expérience de vaporisation, de nettoyer le flacon à acide, sans quoi l'on voit l'acide noircir dans le tube Gg et cette coloration gagner lentement, par diffusion, la panse du flacon [1].

IV. Avec quelque soin qu'on prépare l'échantillon de gaz liquéfié sur lequel on détermine la chaleur de vaporisation, il n'est jamais rigoureusement pur : *il faut donc l'analyser*.

Soient

a la proportion pour 100 de gaz étranger, en poids;
λ la chaleur de vaporisation trouvée avec le gaz impur;
λ' la chaleur de vaporisation véritable:

on a

$$\lambda' = \lambda \frac{100}{100 - a} \text{ (}^2\text{)}.$$

La nécessité de l'analyse, que l'on rencontre aussi dans la détermination de la densité de vapeur saturée, complique beaucoup l'étude des corps qui, comme le protoxyde d'azote, n'ont pas d'absorbant et nécessitent une analyse eudiométrique complète.

---

[1] Au moyen d'une poire de caoutchouc, je provoque un écoulement abondant jusqu'à complète disparition de la coloration, et je ferme le robinet G, le siphon étant amorcé. Par insufflation d'air, je nettoie l'extrémité effilée du tube de verre et j'enlève les dernières traces d'acide avec du papier de soie. Je fais rentrer de l'air sec par l'extrémité inférieure du tube, le siphon se désamorce et se vide sans que l'acide s'hydrate ou noircisse. En fait, l'acide restait longtemps incolore, ou avec une teinte jaune, très pâle, qui n'altère en rien sa chaleur de dilution.

[2] On néglige ainsi la chaleur de dissolution du gaz étranger dans le gaz liquéfié devant la chaleur de vaporisation de celui-ci. Si la proportion de gaz étranger est faible (1 pour 100 à 2 pour 100), on peut se contenter d'augmenter de a pour 100 les nombres λ trouvés directement.

La concordance de mes expériences est assez grande pour que j'aie pu, par la différence constante pour 100, par défaut, obtenue entre les nombres λ et ceux fournis par la formule de Clapeyron (donnés dans mon travail avec M. Cailletet), *prévoir exactement* la proportion de gaz étranger que les échantillons de gaz contenaient.

V. On peut enfin se demander quel est l'ordre de précision de mes expériences. Elles comprennent trois séries de mesures : des pesées, des observations calorimétriques (lectures de thermomètres, déterminations de vitesses de refroidissement) et des analyses de gaz. Or, l'exactitude des pesées, répétées plusieurs fois pour éliminer les erreurs de lecture des poids marqués, est très grande. Les analyses de gaz sont certainement exactes à $\frac{1}{20}$ près, et, comme elles portent sur des corps purs à 1 ou 2 pour 100 près, l'incertitude de la correction est de l'ordre du millième, ou moindre.

Tout le soin de l'expérimentateur doit donc se porter sur la partie calorimétrique. On s'accorde généralement à considérer l'erreur possible d'une correction de refroidissement comme égale au $\frac{1}{10}$ de sa valeur. Dans la plupart des expériences faites à la température ambiante, cette correction s'élève à 5 ou 6 pour 100 de la chaleur totale mesurée; l'incertitude atteint par suite $\frac{1}{200}$. D'autre part, chaque lecture du thermomètre calorimétrique est certainement exacte à $\frac{1}{400}$ de degré; la somme des deux erreurs possibles sur la température initiale et finale du calorimètre est $\frac{1}{200}$ de degré, ce qui équivaut à 5^{Cal} environ. Or, beaucoup d'expériences ont développé de 500^{Cal} à 800^{Cal}; la limite de l'erreur atteint 1 pour 100. La somme des deux erreurs calorimétriques maxima est 1,5 pour 100 environ, et, en fait, les plus mauvaises expériences ne se sont jamais écartées de plus de 2 pour 100 de la moyenne.

Expériences de vaporisation au-dessus de la température ambiante. — Ce qui précède se rapporte aux expé-

riences faites dans les limites annuelles de la température de la salle de recherches (+ 2°,5 à + 22°).

Pour opérer entre + 22° et le point critique (+ 36°,4) du protoxyde d'azote, par exemple, la méthode est modifiée de la manière suivante :

Au moyen d'un système convenable de lampes à gaz munies de régulateurs [1], je porte la salle d'expérience un peu au-dessus de la température t^0 *où je veux opérer,* et je maintiens la température sensiblement constante [2]. Je remplis alors d'eau à la température $t^0 + 2$ environ l'enceinte du calorimètre Berthelot; enfin le calorimètre est rempli de 1000gr d'eau à t^0 et fermé par un couvercle [3] laissant passer le tube vertical du réservoir à gaz liquéfié. Un thermomètre sensible donne la température de l'eau du calorimètre et du réservoir à gaz. Il s'établit alors, entre l'air de la salle, l'enceinte calorimétrique et le calorimètre, un équilibre tel que, si tout est bien réglé, la température du calorimètre varie avec une lenteur extrême. Avec un peu d'habitude on peut, à moins de 0°,05,

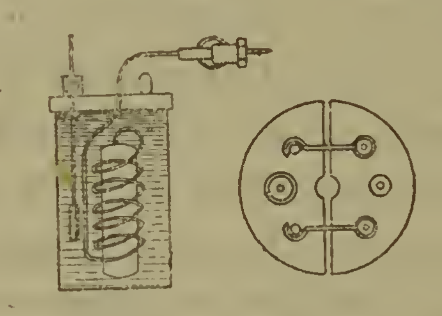
---

[1] Je me sers de lampes Argand; les régulateurs sont des régulateurs Giroux, à glycérine.

[2] La constance de la température de la salle est constatée par une série de thermomètres placés en différents endroits.

[3] Ce couvercle, comme le montre la figure ci-contre, est formé de deux parties rattachées par deux crochets; il est en laiton doré comme

Fig. 8.



le calorimètre, et il a été, comme lui, construit avec beaucoup de soin par M. Golaz.

amener et maintenir l'eau du calorimètre à t^o, comme le montre le Tableau suivant :

Chauffage de la salle de recherches pour les expériences sur le protoxyde d'azote, le 3 *septembre* 1889.

Température initiale = 20°,5. A 9^h20^m, j'allume cinq becs Argand et deux fourneaux à gaz. — L'eau est mise dans l'enceinte calorimétrique à midi, et dans le calorimètre doré à midi et demi.

HEURES.	9^h30^m	9^h45^m	10^h5^m	10^h30^m	11^h4^m	12^h0^m	12^h35^m	1^h0^m	1^h40^m	2^h0^m	3^h0^m
Therm. n° 1.	28°,5	32°,8	33°,6	34°,6	35°,1	35°,3	35°,8	35°,8	36°,2	36°,3	37°,0
Therm. n° 2.	23,0	31,8	32,2	33,6	34,7	34,2	35,2	34,7	35,3	35,4	»
Therm. n° 3.	27,5	31,3	32,9	34,3	35,2	35,0	35,8	35,8	36,0	36,2	»
Therm. n° 4.	23,4	32,6	33,3	34,4	34,8	34,6	35,4	35,2	35,5	35,6	»
Therm. n° 5.	24,0	30,6	30,4	32,0	33,0	33,0	33,55	34,0	34,0	34,4	»
Calor. doré..	»	»	»	»	»	»	35,07	35,06	35,05	35,04	»

Les lectures, étant de simples observations thermoscopiques, n'ont pas été corrigées du zéro.

Dans ces conditions, j'enlève le couvercle du calorimètre et je procède à l'expérience comme à la température ordinaire, à cela près que les vitesses de refroidissement sont un peu plus grandes (¹). Le seul inconvénient de cette

(¹) Il est utile de donner à la température du calorimètre doré, pendant le régime d'équilibre qui précède l'expérience, une marche *légèrement ascendante*, et de dépasser de quelques centièmes de degré la température t^o. Alors, pendant l'expérience, le léger réchauffement de la salle et le refroidissement dû à l'évaporation de l'eau du calorimètre se compensent en partie, et la vitesse de refroidissement est toujours très faible : environ — 0°,002 ou 0°,003 par minute, ou même moindre.

Avec une marche *descendante* de la température pendant l'équilibre, les effets perturbateurs s'ajoutent au lieu de se retrancher, et le refroidissement s'élève à 0°,005, 0°,006 par minute, et même plus.

méthode ([1]) est d'obliger l'opérateur à partager la température t° de l'expérience.

Au voisinage du point critique, le coefficient $\frac{\delta}{\delta - \delta'}$, qui sert à calculer le poids vrai P de liquide vaporisé, prend des valeurs très grandes, et le poids P' de gaz qui *sort* doit être de plus en plus restreint pour éviter un trop grand débit, et par suite la détente. Il peut suffire alors de faire écouler le gaz *dans le manomètre métallique* qui indique la pression, le robinet B de l'appareil étant fermé et devenu inutile. Des expériences préalables donnent les poids de gaz correspondant aux indications du manomètre ([2]). On peut ainsi régler exactement le poids du liquide à vaporiser.

Pour éviter toute détente, je me suis généralement astreint à ne vaporiser, dans les expériences définitives, que des poids de liquide compris entre un quart et un demi-gramme par minute (écoulement = 15 à 20 minutes). Je développe ainsi de faibles quantités de chaleur, et le refroidissement intérieur, qu'il est difficile de mesurer dans le cas des fortes pressions, devient négligeable.

Le calcul des expériences faites au-dessus de la température ambiante s'effectue comme celui des autres expériences.

([1]) M. Berthelot en a indiqué le principe dans sa *Mécanique chimique,* t. I, p. 268; elle a d'ailleurs été appliquée, sous une forme très voisine de celle que je lui ai donnée, par M. A. Pérot pour la mesure de la chaleur de vaporisation de l'éther. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 180 : 1888.)

([2]) Le volume intérieur du manomètre métallique et des tubes adjacents compris entre les robinets A et B est, à 30° environ, représenté en fonction de la pression p par la formule

$$v = 3^{cc},8 + 0,62\,p.$$

On obtient très approximativement le poids de gaz écoulé par l'application des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Je ne me suis pas inquiété des pertes par évaporation, car l'atmosphère de la salle était saturée d'eau par le mode de chauffage même, et, étant donnée l'importance prépondérante de la correction du refroidissement, il ne s'agit plus d'expériences à 1 ou 2 pour 100 près, mais bien à quelques centièmes près.

CHAPITRE III.

RÉSULTATS.

Mes expériences ont porté sur l'acide sulfureux, l'acide carbonique et le protoxyde d'azote liquides. Étudions-les séparément.

Acide sulfureux.

L'acide sulfureux liquide provenait de l'usine Pictet, de Paris, qui le livre en siphon. Ce corps, obtenu par le procédé Melsens, c'est-à-dire par l'action réductrice du soufre sur l'acide sulfurique à 400°, ne contient que très peu d'impuretés ; il a une très faible couleur jaunâtre. Comme je l'ai toujours introduit dans le récipient R *par volatilisation,* il ne pouvait retenir d'impureté solide en dissolution. Pour ces raisons, je n'ai pas cru devoir le préparer moi-même.

Au reste, les expériences que j'ai faites sur ce corps étaient surtout des expériences d'essai. L'analyse de l'acide sulfureux par la potasse a donné comme proportion d'air en poids $\frac{1}{400}$, ou moins.

Voici les nombres obtenus à la température ordinaire avec deux échantillons de gaz différents.

t°.		Date de l'expérience.	Poids du liquide vaporisé.	Durée de l'évaporation.	Quantité totale de chaleur développée.	Correction du refroidissement.	λ. observé (¹).		λ. calculé.
			gr	m	cal	cal	cal		cal
5,74		31 janv. 88	30,992	22	2855,2	10,8	89,38		89,67
9,44		5 déc. 87	11,936	20	1061,8	32,1	88,12		88,24
10,225	10,50...	12 déc. 87	25,960	25,5	2228,6	16,5	87,16	87,32	87,84
10,50		25 janv. 88	33,798	21	2948,3	27,4	87,43		
10,445		11 févr. 88	20,318	23	1857,8	11,0	87,48		
12,23 (²)		8 mai 88	32,437	25	2878,8	16,0	87,30		87,19
19,95		5 juin 88	15,119	13	1390,1	21,1	84,48		84,21

(¹) Les nombres ci-dessus diffèrent un peu de ceux qui figurent aux *Comptes rendus*, parce que je me suis aperçu qu'une correction avait été changée de sens par erreur.

(²) Expérience avec forte détente : douteuse. L'expérience du 5 juin est aussi entachée de détente.

On voit que la chaleur de vaporisation décroît lorsque la température s'élève.

Il est intéressant de comparer les nombres fournis par l'expérience à ceux que donne la formule de Clapeyron

$$\lambda = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}.$$

Ces nombres ont été publiés dans un travail antérieur [1] en collaboration avec M. Cailletet; j'ai essayé de les représenter en calculant par la méthode des moindres carrés une formule à trois termes $\lambda = a + bt + ct^2$, en me servant de treize chaleurs de vaporisation de 0° à 60°. On les représente d'une matière satisfaisante par la formule

$$\lambda = 91^{\text{Cal}},87 - 0,384t - 0,000340t^2,$$

comme le montre le Tableau suivant :

t°.	Par la formule de Clapeyron.	à trois termes.	linéaire.
o	cal	cal	cal
0	91,2	91,87	91,87
5	89,3	89,95	89,96
10	88,7	88,00	88,03
15	86,7	86,03	86,11
20	84,7	84,05	84,19
25	82,7	82,05	82,27
30	80,3	80,04	80,35
35	77,3	78,01	78,42
40	75,6	75,94	76,48
45	73,3	73,90	74,59
50	70,9	71,82	72,67
55	69,3	69,72	70,75
60	69,0	67,60	68,83

De 0° à 40°, par exemple, le terme en t^2 est de l'ordre des erreurs possibles de l'expérience ($\leqq$ 1 pour 100); on

---

(1) CAILLETET et MATHIAS, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1563, et *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 414.

peut donc, dans ces limites de température, représenter la chaleur de vaporisation de l'acide sulfureux par la formule linéaire

$$\lambda = 91^{\text{Cal}},87 - 0,384\,t.$$

Pour $t = 0$, on trouve $\lambda = 91^{\text{Cal}},87$, nombre presque identique à la valeur $91^{\text{Cal}},7$ trouvée par M. J. Chappuis. Cette même formule représente aussi très bien les nombres que j'ai trouvés expérimentalement, comme le montre la dernière colonne du tableau de la page 120. Or, M. J. Bertrand a démontré théoriquement que la chaleur de vaporisation est une fonction linéaire et décroissante de la température lorsqu'on peut : 1° négliger le volume spécifique du liquide devant celui de la vapeur saturée; 2° appliquer à la vapeur saturée la formule $pv = \text{RT}$, avec un coefficient R différent de celui des gaz parfaits [1]. Ces deux hypothèses sont réalisées lorsqu'on est suffisamment loin du point critique, ce qui est le cas présent puisque le point critique de l'acide sulfureux est au voisinage de 156°; la chaleur de vaporisation doit donc être une fonction linéaire et décroissante de la température [2].

---

[1] J. Bertrand, *Thermodynamique*, p. 76.

[2] Les irrégularités que le Tableau de la page 117 met en évidence dans les nombres calculés par la formule de Clapeyron tiennent à ce que le volume spécifique u' de la vapeur saturée était difficile à mesurer avec précision, vu la petitesse (1^{cc} et 6^{cc}) du réservoir de l'appareil à densité, et vu l'attaque du mercure oxydé par le gaz *acide*. Il y aurait donc lieu de reprendre la mesure de u' à basse pression en augmentant la sensibilité de la méthode employée par l'adjonction d'un renflement supplémentaire au haut du tube gradué.

Cependant, l'ensemble de ces déterminations est assez exact pour permettre une vérification tirée de la *Thermodynamique* de M. J. Bertrand. Dans la démonstration de la formule de Dupré

$$\log p = \alpha + \frac{\beta}{\text{T}} + \gamma \log \text{T},$$

qui représente la variation avec la température de la pression p de la vapeur saturée, M. J. Bertrand, en faisant les mêmes hypothèses que

Chaleur de vaporisation moléculaire. — Si l'on multiplie la chaleur de vaporisation de l'acide sulfureux par son poids moléculaire 64, on obtient sa chaleur de vapo-

---

plus haut, démontre (p. 90 et suiv.) la formule suivante, où L désigne les logarithmes népériens

$$\mathrm{L}u' = a + \frac{b}{\mathrm{T}} + c\,\mathrm{LT}.$$

En introduisant la densité δ' de la vapeur saturée et les logarithmes vulgaires, on en tire la formule suivante, a', b', c' désignant de nouvelles constantes positives,

$$\log\delta' = a' - \frac{b'}{\mathrm{T}} - c'\log\mathrm{T}.$$

Appliquons aux nombres trouvés par M. Cailletet et moi pour l'acide sulfureux, en supprimant les décimales dont on ne peut répondre :

t°.	Observé.	Calculé.
0°,0	»	0,0045
7,3	0,0062	0,0060
8,9	0,0066	0,0064
10,6	0,0070	0,0069
13,2	0,0074	0,0073
16,5	0,0086	0,0085
22,0	0,0102	0,0103
24,7	0,0113	0,0113
28,2	0,0123	0,0126
28,8	0,0131	0,0129
31,2	0,0134	0,0139
34,9	0,0155	0,0156
37,5	0,0169	0,01695
41,1	0,01905	0,0187
45,4	0,0219	0,0219
49,6	0,0234	0,0238
55,4	0,02805	0,0278
58,2	0,0311	0,0299
78,7	0,0464	0,0486
91,0	0,0626	0,0636
100,6	0,0785	0,0758
109,7	0,0954	0,0895

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés à l'aide de la formule

(1) $$\log\delta' = 14,653 - \frac{1825,74}{\mathrm{T}} - 4,234\log\mathrm{T}.$$

Le désaccord formel que l'on observe aux températures supérieures

risation moléculaire L; on a ainsi, entre 0° et 40°,

$$L = 5879^{Cal},68 - 24^{Cal},576\,t.$$

Chaleur de vaporisation interne et externe. — Dans ce qui précède, je ne me suis occupé que de la chaleur de vaporisation λ. Si de cette quantité on retranche la chaleur r (*chaleur externe de vaporisation*) employée à vaincre la pression extérieure p dans le changement de volume de la vaporisation, on obtient la *chaleur interne de vaporisation* ρ de M. Zeuner

$$\rho = \lambda - \frac{1}{E}\,p(u' - u) = \lambda - r.$$

Connaissant λ par la formule de Clapeyron ou par l'expérience, il est facile d'en tirer ρ en prenant pour u, u' et p les valeurs expérimentales connues. J'ai fait ce calcul : les résultats en sont donnés dans le tableau suivant, où tous les nombres sont exprimés dans le système du kilogrammètre, et où j'ai pris E = 425.

t°.	$u' - u$.	p.	λ.	r.	ρ.	ρ'.
°	mc	kgr	Cal	Cal	Cal	Cal
0.....	0,2208	15838	91,2	8,22	83,0	5312,0
5.....	0,1801	19320	89,3	8,18	81,1	5190,4
10.....	0,1531	23377	88,7	8,42	80,3	5139,2
15.....	0,1275	28073	86,7	8,42	78,3	5011,2
20.....	0,1062	33072	84,7	8,36	76,3	4883,2
25.....	0,08944	39644	82,7	8,34	74,6	4774,4
30.....	0,07559	46656	80,3	8,30	72,0	4608,0
35.....	0,06335	54582	77,3	8,14	69,2	4428,8
40.....	0,05434	63493	75,6	8,12	67,5	4320,0
45.....	0,04652	73462	73,6	8,04	65,3	4179,2
50.....	0,03988	84563	70,9	7,91	63,0	4032,0
55.....	0,03468	96866	69,3	7,90	61,4	3929,6
60.....	0,03090	110445	69,0	8,03	61,0	3904,0

à 91° tient à ce que les hypothèses faites ne sont plus réalisées. A 91°, en effet, le volume spécifique du liquide est environ le $\frac{1}{18}$ du volume spécifique de la vapeur saturée : il n'est donc plus négligeable.

Quoique la formule (1) représente assez bien les valeurs expérimentales de δ', j'ai préféré me fier à un tracé graphique pour déterminer les valeurs qui ont servi à calculer les chaleurs de vaporisation.

En multipliant les valeurs de ρ par le poids moléculaire 64 de l'acide sulfureux, on obtient la *chaleur de vaporisation moléculaire interne* ρ', dont les valeurs sont inscrites au Tableau précédent.

Enfin, j'ai fait le calcul en partant des chaleurs de vaporisation λ_1 données par la formule linéaire

$$\lambda_1 = 91^{\text{Cal}},87 - 0,384\, t.$$

La chaleur de vaporisation interne et son produit par 64 sont inscrits dans les colonnes intitulées ρ_1 et ρ'_1 :

t°.	λ_1.	ρ_1.	ρ'_1.
°	Cal	Cal	Cal
0	91,87	83,65	5353,6
5	89,96	81,78	5233,9
10	88,03	79,61	5095,0
15	86,11	77,69	4972,2
20	84,19	75,83	4853,1
25	82,27	73,93	4731,5
30	80,35	72,05	4611,2
35	78,42	70,28	4497,9
40	76,48	68,36	4375,0
45	74,59	66,55	4259,2
50	72,67	64,74	4143,4
55	70,75	62,85	4022,4
60	68,83	60,80	3891,2

Comme on le voit, de 0° à 60° (c'est-à-dire loin du point critique), la chaleur externe de vaporisation est sensiblement constante et égale à $8^{\text{Cal}},20$; en réalité, elle est légèrement décroissante.

Si l'on fait le quotient de ρ ou de ρ_1 par $\delta - \delta'$, on constate qu'il décroît constamment de 58,5 à 48,5, lorsque t varie de 0° à 60°. Pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, au voisinage du point critique, ce quotient a été trouvé sensiblement constant, comme on le verra plus loin.

Acide carbonique.

L'acide carbonique sur lequel j'ai expérimenté a été préparé et liquéfié par moi. Voici le détail des précautions que j'ai prises à cet effet.

Le gaz était produit par un *appareil continu* de H. Sainte-Claire Deville, de grandes dimensions (les flacons avaient environ 15^{lit} de capacité chacun), par la réaction de l'acide chlorhydrique du commerce étendu de son volume d'eau sur des fragments de marbre blanc très pur et très propre. Les vapeurs acides et les gouttelettes entraînées mécaniquement par le gaz étaient arrêtées par une solution saturée de bicarbonate de soude (un demi-litre environ).

Enfin, le gaz se desséchait dans un barbotteur à acide sulfurique concentré, qui permettait de se rendre compte de la vitesse du dégagement gazeux. L'acide carbonique passait ensuite dans un grand tube en U horizontal, dont les deux branches avaient un développement de 2^{m}, ou plus, rempli de ponce sulfurique et fermé par deux robinets de verre formant bouchons à l'émeri.

De là le gaz se rendait dans un grand flacon de verre de 15^{lit} ou 20^{lit} de capacité, formant réservoir à gaz et servant de *volant*, puis, par une canalisation en plomb, dans la pompe de liquéfaction ([1]). Le gaz était comprimé dans les bouteilles de fonte ordinaires, entourées d'un mélange de glace et de sel marin. Je purgeais soigneusement la bou-

---

([1]) Cette pompe, qui se compose de deux pompes de Natterer horizontales et accouplées, appartient à M. Ducretet : c'est dans ses ateliers qu'ont eu lieu la préparation et la liquéfaction des gaz ; je le remercie, en passant, de la gracieuseté et de l'obligeance avec lesquelles il a toujours mis son personnel et son outillage à ma disposition.

Avant chaque liquéfaction, l'ouvrier qui m'assistait nettoyait les pistons et ne mettait que la quantité de vaseline juste nécessaire pour la bonne marche de la pompe ; de cette façon, le gaz liquéfié ne renfermait pas de corps gras.

teille et les raccords de l'air qu'ils contenaient en perdant, à plusieurs reprises, au commencement, tout le gaz qu'on y avait comprimé. L'absence d'air était constatée par la constance de la pression indiquée par un manomètre métallique, pression qui se maintenait invariable des heures entières et ne s'élevait un peu qu'à la fin de l'opération, tant à cause de la petite quantité d'air qui restait que par l'échauffement de la pompe. Je terminais le remplissage lorsque chaque bouteille contenait environ 850 ou 900^{gr} de liquide, et je la purgeais une dernière fois en laissant échapper 50 à 100^{gr} de gaz.

La pureté de l'acide carbonique liquide ainsi obtenu a été vérifiée de plusieurs façons, par exemple en prenant sa tension de vapeur saturée à une température bien connue.

Expérience du 5 février 1889 : *température* $t = 7°,0$.

Pression de la vapeur saturée............	Observée (au manomètre métallique)...................	$43^{atm},0$
	Calculée (d'après Regnault)...	$42^{atm},7$

Eu égard à l'incertitude qui règne sur la graduation du manomètre, on doit conclure de là : 1° qu'il y a accord satisfaisant entre les deux pressions; 2° que la graduation du manomètre est bonne.

Ce qui précède n'est qu'une indication; la preuve doit être faite par l'analyse. Mes expériences ont porté sur *trois* échantillons de liquides différents; l'analyse, faite par la potasse solide, en présence d'une très faible quantité d'eau, a montré que ces trois liquides vaporisés contenaient respectivement

0,71, 2,15 et 0,60

pour 100 d'air en volume. J'ai fait ces analyses, au laboratoire de Chimie de M. Joly et sous sa direction, au

moyen de la trompe de M. Schlœsing, dont je me servais comme d'un manomètre à volume constant. Les volumes de gaz sur lesquels portait l'analyse, mesurés à la pression et à la température ordinaires, ont varié de $376^{cc},5$ à $457^{cc},4$.

Tous les résultats obtenus pour la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique sont contenus dans le Tableau suivant, auquel j'ai joint, *en caractères gras,* le nombre trouvé à 0° par M. J. Chappuis et les trois nombres de Regnault, calculés à nouveau comme il a été exposé dans l'historique de ce travail. Les expériences faites au-dessus de la température ordinaire sont celles dont la température est supérieure à $22^{o},04$.

Enfin, j'ai distingué par un, deux ou trois astérisques les échantillons de liquides caractérisés par les proportions d'air citées plus haut.

t^o.		Date de l'expérience.	Liquide vaporisé.	Durée de la vaporisation ([1]).	Chaleur développée par l'acide.	Correction du refroidissement.	λ observé.		λ calculé.
0		Hiver 88	(Nombre de M. Chappuis.)				Cal 56,25		Cal 56,75
			gr	m	Cal	Cal			
* 6,65		17 janvier 89	16,428	25	827,8	12,7	50,76		51,05
* 6,95		12 janvier 89	14,296	23 ½	766,9	21,2	51,36		50,77
* 7,25		14 décemb. 88	16,860	25	847,2	32,1	50,26		50,47
* 8,25		5 février 89	9,784	28	522,2	42,4	48,75		
* 8,30	8,35	9 février 89	10,173	20	501,6	21,3	49,15	49,33	49,42([2])
* 8,50		29 janvier 89	15,093	15	742,2	21,3	50,86		
*12,35		1er décemb. 88	28,458	17	1260,2	16,0	44,97		45,23
**13,69		3 mai 89	11,614	25	492,4	14,9	42,02		43,80
15,627		1869	(Nombre de Regnault.)				40,36		41,35
**16,28	16,45	8 mai 89	13,915	30	591,8	33,9	39,04	39,92	40,30
**16,63		10 mai 89	11,379	16	492,5	28,6	41,67		
16,751		1869	(Nombre de Regnault.)				41,03		39,90
17,375		1869	(Nombre de Regnault.)				39,90		38,80
**22,04		22 juin 89	10,860	26 ½	370,25	46,1	31,80		32,00
**26,23		28 juin 89	9,326	28	334,0	91,4	22,50		22,80
**28,13		2 juillet 89	14,609	29	478,55	127,2	19,35		18,34
***29,85		1er août 89	10,402	14	187,6	66,25	14,40		11,64([3])
***30,59		6 août 89	18,203	24	163,05	120,0	7,26		7,01
***30,82		17 août 89	7,515	20	111,7	94,6	3,72		4,61

([1]) C'est le nombre de minutes qui s'écoule entre l'ouverture du robinet A et le moment où, le robinet B étant de nouveau *seul* fermé, la pression a repris sensiblement sa valeur initiale.

([2]) L'expérience à 8°,50 étant entachée de détente et moins bonne que les deux qui la précèdent et qui ont été faites *avec le même liquide,* je l'ai comptée avec un *poids* moitié des deux autres. J'ai fait de même pour l'expérience à 16°,63.

([3]) Expérience fortement entachée de détente.

Les nombres de la dernière colonne de ce Tableau ont été calculés par la formule (a)

$$(a)\qquad \lambda^2 = 118,485(31-t) - 0,4707(31-t)^2$$

proposée par MM. Cailletet et Mathias [1] pour représenter les nombres fournis par la formule de Clapeyron quand on y remplace u, u' et $\frac{dp}{dt}$, soit par les données existantes, soit par celles des formules de M. Sarrau.

L'accord des nombres trouvés et calculés comme je viens de le dire est *une vérification très satisfaisante de la formule de Clapeyron*. Peut-être pourrait-on remarquer que les nombres calculés paraissent un peu plus forts que les nombres expérimentaux d'environ $\frac{1}{200}$, quantité certainement plus petite que les erreurs possibles de l'expérience. En faisant cette réduction proportionnelle, j'obtiens la formule (b)

$$(b)\qquad \lambda^2 = \left(\frac{199}{200}\right)^2 118,485(31-t) - \left(\frac{199}{200}\right)^2 0,4707(31-t)^2$$

ou

$$\lambda^2 = 117,303(31-t) - 0,466(31-t)^2.$$

Les nombres observés et calculés (par cette nouvelle formule) sont comparés dans le Tableau suivant :

t°.		λ observé.		λ calculé.
0	(Chappuis.)	Cal 56,25		Cal 56,47
6,65		50,76		50,79
6,95		51,36		50,52
7,25		50,26		50,22
8,25	8,35	48,75	49,33	49,17
8,30		49,15		
8,50		50,80		

[1] CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 562; 1885.

t^o.		λ observé.		λ calculé.
12,35		44,97		45,00
13,69		42,02		43,58
15,627 (Regnault.)		40,36		41,14
16,28	16,85	39,04	39,92	40,10
16,63		41,67		
16,751 (Regnault.)		41,03		39,70
17,375 (Regnault.)		39,90		38,61
22,04		31,80		31,84
26,23		22,50		22,60
28,13		19,35		18,25
29,85		14,40		11,58
30,59		7,26		6,98
30,82		3,72		4,59

En comparant les nombres donnés par la formule (b) et ceux qui résultent de la formule de Clapeyron (Cailletet et Mathias, *loc. cit.*), on voit que les chaleurs de vaporisation données par les chiffres de M. Sarrau [1] sont, en général, nettement plus petites que les premières, et partant que les nombres expérimentaux. Cela me paraît tenir à ce que les densités de l'acide carbonique liquide qui résultent des formules données par ce savant sont sensiblement trop faibles, surtout au voisinage du point critique, comme cela résulte des expériences de MM. Cailletet et Mathias, et de M. Ad. Blümcke [2]; en effet, si u est trop grand, $u' - u$ et λ sont trop petits.

Remarquons, d'autre part, que la coïncidence très satisfaisante des nombres de la formule (b) et des nombres expérimentaux ne prouve en aucune façon que la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique est une fonction du second degré de la température au voisinage immédiat du point critique; il est même vraisemblable qu'un cer-

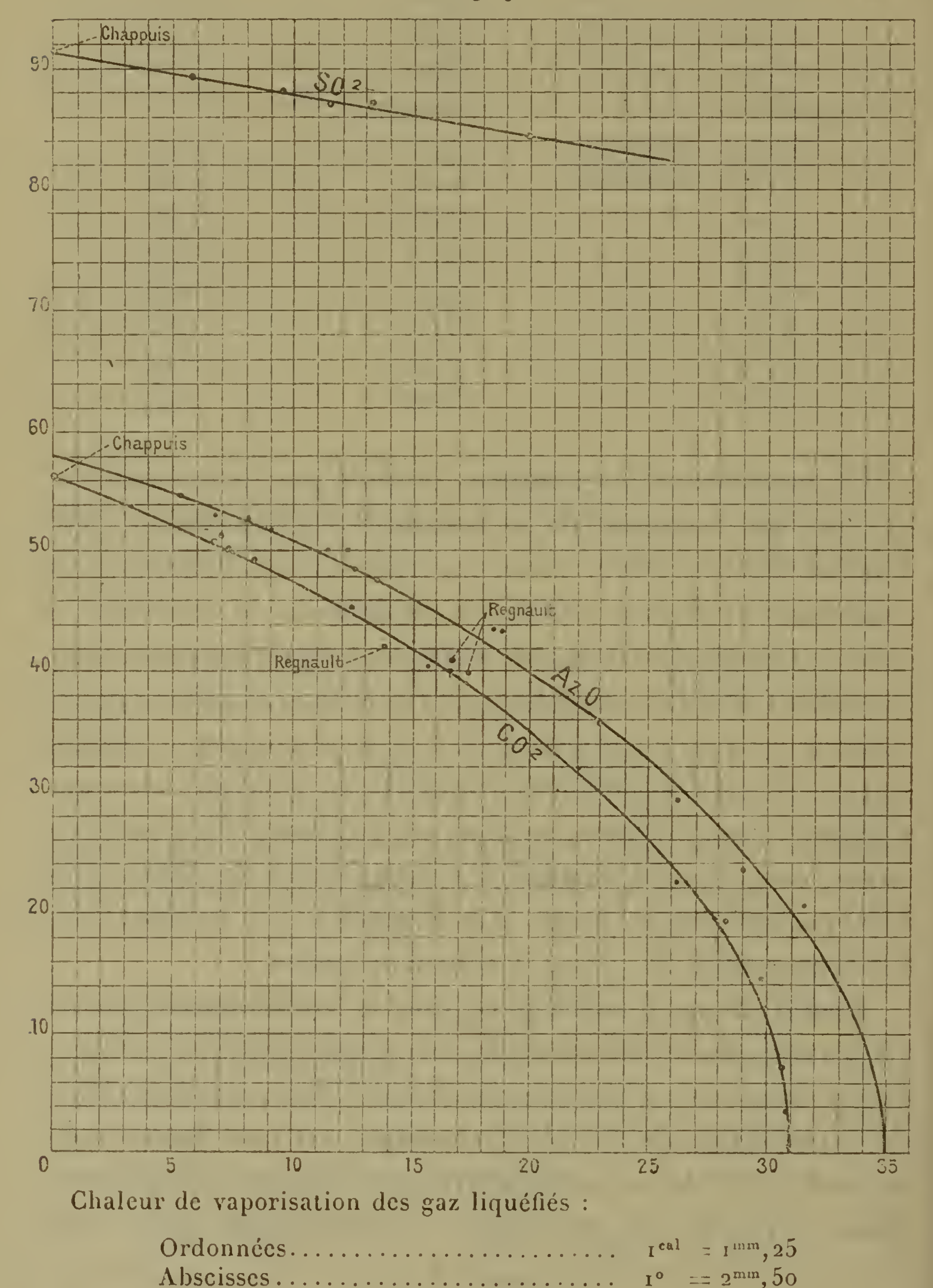
---

(1) Obtenus, en grande partie, par le calcul des expériences de M. Amagat.

(2) AD. BLUMCKE, *Wied. Ann.*, t. XXXIV, p. 10, 1888; et *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 570, 1888.

tain nombre de discordances entre l'expérience et la formule tiennent simplement à ce que celle-ci est purement

Fig. 9.



Chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés :

Ordonnées........................... $1^{cal} = 1^{mm},25$
Abscisses........................... $1^{o} = 2^{mm},50$

empirique et ne coïncide pas avec la fonction inconnue $\lambda = f(t)$.

Si l'on construit la courbe qui a pour abscisses les tem-

pératures et pour ordonnées les nombres expérimentaux, on voit, indépendamment de toute formule empirique, que :

La tangente à la courbe au point critique est perpendiculaire à l'axe des abscisses.

Il semble que l'on est en droit de conclure :

Au point critique, la chaleur latente λ *est rigoureusement nulle, et par suite, à la même température, l'égalité* $u = u'$ *est aussi parfaitement rigoureuse.*

On pourrait objecter à cette conclusion que, dans le calcul de la chaleur de vaporisation expérimentale, le poids *vrai* du liquide vaporisé étant donné par

$$P = P' \frac{\delta}{\delta - \delta'},$$

et, par suite, λ par

$$\lambda = \frac{Q}{P} = \frac{Q}{P'} \frac{\delta - \delta'}{\delta},$$

il n'est pas étonnant que λ tende vers zéro au point critique, puisque $\delta - \delta'$ tend vers zéro d'après les nombres admis. Il suffit, pour écarter cette objection, de remarquer que les valeurs expérimentales de λ tendent beaucoup plus rapidement vers zéro que celles de $\delta - \delta'$ (1).

---

(1) En effet, à 30°,82, température la plus voisine du point critique à laquelle j'ai opéré, les nombres admis pour δ et δ' sont

$$\delta = 0,50, \quad \delta' = 0,40.$$

Les deux densités de l'acide carbonique diffèrent encore du *cinquième* de la densité du liquide, et cependant la chaleur de vaporisation trouvée n'est plus que $3^{Cal},72$. Donc l'emploi au voisinage de 31° des nombres δ et δ' ne préjuge en rien qu'à cette température les deux sortes de densités tendent l'une vers l'autre, résultat contre lequel on s'est élevé récemment. (CAILLETET et COLARDEAU, *Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 389; 1889.)

On ne peut pas non plus dire que les densités $\delta = 0,50$, $\delta' = 0,40$, *obtenues par continuité au moyen d'un tracé graphique*, sont fan-

Chaleur de vaporisation moléculaire. — Si l'on multiplie la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique par le poids moléculaire 44 du gaz, on obtient la chaleur de vaporisation moléculaire; celle-ci est donnée, exactement dans les limites de mes expériences, approximativement jusqu'à — 50°, par la formule empirique (c) qui se déduit de la formule (b) :

$$L^2 = \overline{44}^2 \lambda^2 = \overline{44}^2 [117,303(31 - t) - 0,466(31 - t)^2],$$

ou

$$(c) \qquad L^2 = 227098,6(31 - t) - 902,2(31 - t)^2.$$

Chaleur de vaporisation interne et externe. — M. Gerrit Bakker (¹) a calculé ces quantités en partant des valeurs de λ, u, u', que M. Cailletet et moi avons données, et il a vérifié approximativement, pour la chaleur de vaporisation interne, la relation

$$\frac{\rho}{\delta - \delta'} = \text{const.},$$

comme le montre le Tableau suivant tiré de sa thèse inaugurale (p. 77):

taisistes, car M. Ad. Blümcke a trouvé à 30°, pour l'acide carbonique liquide et par une méthode nouvelle, les nombres

0,543 0,556 0,549

dont la moyenne est exactement 0,550.

De plus, à 30°,2, M. Cailletet et moi avons trouvé pour la densité de vapeur saturée 0,3507. La demi-somme $\frac{\delta + \delta'}{2}$ qui est, à 30°, presque rigoureusement égale à la densité critique, est donc, à cette température, très voisine de 0,45 ; or, les nombres admis plus haut et trouvés graphiquement ont la même demi-somme. Ils doivent donc être très voisins de la réalité.

On voit, de plus, que la densité critique, donnée par M. Cailletet et moi comme approximativement égale à 0,46, doit, en réalité, être très voisine de 0,450, ou même un peu plus faible.

(¹) Gerrit Bakker, *Theorie der Vloeistoffen en Dampen*, 1888. Schiedam.

t^0.	λ.	r.	ρ.	ρ'.	$\frac{\rho}{\delta-\delta'} \cdot 10^{-3}$.
o	cal	cal	cal	cal	cal
30....	11,60	1,962	9,64	424,16	0,063
25....	26,89	3,980	22,91	1008,04	0,053
20....	35,33	5,121	30,21	1329,24	0,055
15....	42,40	6,024	35,37	1556,28	0,056
10....	48,76	6,802	41,96	1846,24	0,059
5....	54,25	7,530	46,72	2055,68	0,060
0....	57,48	7,539	49,94	2197,36	0,061
— 5....	60,19	7,292	52,90	2327,60	0,062
—10....	62,38	8,017	54,36	2391,84	0,061
—15....	63,89	8,402	55,49	2441,56	0,060
—20....	66,15	8,158	58,01	2552,44	0,061
—25....	72,23	9,223	63,01	2772,44	0,064

En réalité, comme pour l'acide sulfureux, le rapport $\frac{\rho}{\delta-\delta'}$ diminue nettement lorsque la température croît.

Si l'on multiplie les valeurs de ρ par le poids moléculaire 44, on obtient la *chaleur de vaporisation moléculaire interne* ρ'. Cette quantité est représentée dans la cinquième colonne du Tableau précédent et ne figure pas dans le Tableau dressé par M. Gerrit Bakker.

Protoxyde d'azote.

Comme pour l'acide sulfureux, je n'ai pas cru devoir préparer le protoxyde d'azote sur lequel j'ai expérimenté, l'objet de mon travail étant surtout l'étude de l'acide carbonique [1].

L'étude de ce corps a porté sur deux échantillons de gaz différents ; l'étude eudiométrique en a été faite à l'École Normale, à l'aide de l'eudiomètre de M. Schlœsing, par

---

[1] Le protoxyde d'azote liquide a été préparé par M. Duflos, pharmacien à Paris. Voici quelques détails sur sa préparation :

On prend de l'azotate d'ammoniaque *très pur* et bien cristallisé, et on le chauffe dans un grand ballon où l'on a mis, pour faciliter le dégagement gazeux, du sable de rivière débarrassé de ses matières organiques par un lavage à l'acide chlorhydrique. Le gaz est envoyé de la pompe de liquéfaction dans la bouteille de fonte par un raccord d'un volume très petit.

M. Sorel à qui j'adresse mes plus chauds remerciements. Le premier échantillon, très pur, contenait seulement 1,5 pour 100 d'air en volume, et la pression de vapeur saturée a été trouvée identique à celle des Tables de Regnault par une expérience directe. Le second échantillon, très impur, contenait encore, *après l'achèvement de toutes les expériences,* 6 pour 100 d'azote en volume; cette forte proportion de gaz étranger n'est qu'un minimum, car la quantité d'azote dissoute va en diminuant au fur et à mesure que la bouteille se vide. En admettant 8 pour 100 en moyenne, on doit être plus près de la vérité; toutefois, la correction à laquelle on est ainsi conduit rend les résultats douteux, et leur ôte toute valeur *quantitative* pour ne leur laisser qu'une valeur *qualitative*.

Tous les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant; les expériences faites à la température ordinaire, avec le premier échantillon, sont marqués d'un astérisque; les autres, faites à température plus élevée et avec le gaz impur, sont marquées de deux astérisques.

t.	Date de l'expérience.	Liquide vaporisé.	Durée de l'expérience.	Chaleur développée par l'acide.	Correction du refroidissement.	λ observé.	λ calculé.
°		gr	m	cal	cal	cal	cal
* 5,27	7 mars 89	10,365	20	535,7	19,6	54,45	56,5
* 6,70	26 févr. 89	9,225	20	547,1	31,8	52,8	55,6
* 9,00	12 mars 89	7,594	15	409,3	0	51,7	53,9
*10,00	23 mars 89	19,756	20	979,9	46,0	52,3	53,2
*11,15	30 mars 89	13,074	20	656,4	12,7	50,0	52,3
*12,09	2 avril 89	11,364	20	580,7	31,0	50,0	51,5
*12,50	6 avril 89	7,424	22	403,1	22,6	48,5	51,15
*13,25	13 avril 89	5,703	17	314,7	38,2	47,8	50,5
*18,50	7 juill. 88	26,453	18	1161,3	53,2	43,65	44,76
*18,90	30 juin 88	29,100	17	1249,1	35,1	43,55	44,36
**22,86	7 sept. 89	5,285	16	269,6	17,7	35,5	40,0
**26,20	11 sept. 89	4,771	17	166,7	18,0	29,6	35,3
**28,98	14 sept. 89	4,972	17	170,9	62,9	23,6	30,4
**31,47	23 août. 89	8,097	15	209,9	124,9	20,9	24,9
**34,94	3 sept. 89	5,285	15	227,0	201,4	0	10

On voit que la chaleur de vaporisation décroît constamment lorsque la température s'élève. Quelque mauvaises que soient les dernières expériences, elles mettent hors de doute la rapide variation de la chaleur de vaporisation au voisinage du point critique.

L'expérience faite à 35° est particulièrement instructive; elle montre que la forte proportion d'azote contenue dans le protoxyde a dû abaisser sensiblement son point critique, et qu'au voisinage immédiat de ce point la chaleur de vaporisation a des valeurs extrêmement faibles.

L'examen des courbes (voir *fig.* 9) indique que la courbe du protoxyde d'azote coupe celle de l'acide carbonique vers — 10° ou — 15°.

Les nombres de la dernière colonne du Tableau précédent ont été calculés par la formule

$$\lambda^2 = 131,75(36,4 - t) - 0,928(36,4 - t)^2,$$

donnée antérieurement pour représenter les nombres fournis par la formule de Clapeyron [1].

Si l'on fait abstraction des cinq dernières expériences, on observe pour les dix premières une différence systématique entre les nombres *calculés* et *observés*.

Elle s'explique aisément. Dans la détermination des densités de vapeur saturée du protoxyde d'azote, l'analyse des gaz employés n'a pas été faite; on a donc, à cause de l'azote qui existe toujours dans le protoxyde d'azote, trouvé des densités de vapeur saturée *trop faibles*, et par suite calculé par la formule de Clapeyron des chaleurs de vaporisation *trop grandes*. La conclusion qui ressort de l'inspection du tableau précédent est que le protoxyde d'azote dont M. Cailletet et moi nous sommes servis pour nos expériences entre

---

[1] Cailletet et Mathias, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 563; 1886.

$+4^{\circ},0$ et $+33^{\circ},9$ contenait de 3 à 4 pour 100 de gaz étrangers en poids [1].

Chaleur de vaporisation moléculaire. — Si l'on multiplie les nombres lus sur le tracé graphique par 44, on obtient la chaleur de vaporisation moléculaire du protoxyde d'azote, L, que je me borne à donner jusqu'à 20° :

t°.	λ.	L.
°	cal	cal
0.........	58,2	2560,8
5.........	54,6	2402,4
10.........	50,7	2230,8
15.........	46,1	2028,4
20.........	40,0	1760,0

Chaleur de vaporisation interne et externe. — Comme pour l'acide carbonique, M. Gerrit Bakker a calculé, en partant des chaleurs de vaporisation *théoriques* que M. Cailletet et moi avons fait connaître, les chaleurs de vaporisation interne et externe, ρ et r, et il a montré comme précédemment que la relation

$$\frac{\rho}{\delta-\delta'}=\text{const.}$$

très sensiblement vérifiée pour l'eau, l'acétone et l'éther,

---

(1) Le gaz dont nous nous sommes servis entre $-1^{\circ},5$ et $-23^{\circ},5$ devait être encore plus impur, car il a donné, comme nous l'avons expressément remarqué, des densités de vapeur saturée plus faibles que celles qui résultent de l'application des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

« ..... De semblables erreurs sont absolument hors de proportion avec les erreurs possibles de l'expérience. Si l'on considère les mesures de la tension de vapeur du protoxyde d'azote données par les différents physiciens (Faraday, Regnault, Cailletet) qui s'en sont occupés, on trouve qu'elles sont très discordantes, et que les discordances sont de l'ordre de celles qui sont signalées plus haut. Il paraît donc légitime d'attribuer toutes ces singularités à l'extrême difficulté que l'on a à préparer du protoxyde d'azote exempt d'azote. » (*Journal de Physique,* 2ᵉ série, t. VI, p. 426.)

loin du point critique, l'est aussi au voisinage de ce point pour le protoxyde d'azote.

Le Tableau suivant est extrait de son travail (¹). J'y ai joint une colonne qui donne les valeurs de ρ', c'est-à-dire la *chaleur de vaporisation moléculaire interne*.

t°.	λ.	r.	ρ.	ρ'.	$\frac{\rho}{\delta - \delta'} \cdot 10^{-3}$.
o	cal	cal	cal	cal	
35......	9,87	1,574	8,30	365,2	0,059
30......	27,81	4,55	23,26	1023,4	0,060
25......	37,29	6,05	31,24	1374,6	0,061
20......	43,25	7,06	36,19	1592,4	0,060
15......	48,80	8,02	40,78	1794,3	0,061
10......	53,08	8,84	44,24	1946,6	0,060
0......	56,65	9,37	47,28	2080,3	0,060
— 5......	59,50	10,01	49,49	2177,6	0,060
—10......	62,20	10,57	51,63	2271,7	0,060
—15......	64,25	11,01	53,24	2342,6	0,060
—20......	65,04	11,25	53,80	2367,2	0,059
—25......	66,90	11,68	55,22	2429,7	0,059

CHAPITRE IV.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SATURÉES.

Les résultats précédents permettent quelques considérations générales sur la *chaleur spécifique des vapeurs saturées* dans les deux cas extrêmes : 1° où l'on est au voisinage immédiat du point critique ; 2° où l'on est *loin* du point critique, le volume spécifique du liquide étant négligeable devant celui de la vapeur saturée.

Premier cas. — L'étude expérimentale de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote montre que la tangente à la courbe $\lambda = f(t)$ tend à devenir parallèle à l'axe des ordonnées au point critique, c'est-à-dire que $\frac{d\lambda}{dt}$ est négatif et croît indéfiniment en valeur absolue.

(¹) GERRIT BAKKER, *loc. cit.*, p. 78.

Soient donc :

> m' la chaleur spécifique de la vapeur saturée,
> m la chaleur spécifique du liquide,
> $T = 273 + t$ la température absolue ;

on a

$$m' = m + \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda}{T}.$$

Au point critique, $m' = -\infty$. En généralisant, on peut dire :

Au voisinage de ce point, la chaleur spécifique de la vapeur saturée est toujours négative ; toutes les vapeurs se comportent comme la vapeur d'eau, c'est-à-dire se liquéfient partiellement par l'effet d'une détente adiabatique.

Or, dans tous les cas connus (eau, sulfure de carbone, acétone, éther, benzine), la chaleur spécifique de vapeur saturée est *croissante* avec la température. Au voisinage du point critique, elle est, au contraire, *toujours décroissante*; elle passe donc par un maximum. D'où cette proposition :

S'il y a un point d'inversion de la chaleur spécifique de vapeur saturée, celle-ci passant du négatif au positif, il y en a un second au voisinage du point critique, le passage ayant lieu du positif au négatif lorsque la température croît (¹).

La courbe ci-contre justifie suffisamment cet énoncé.

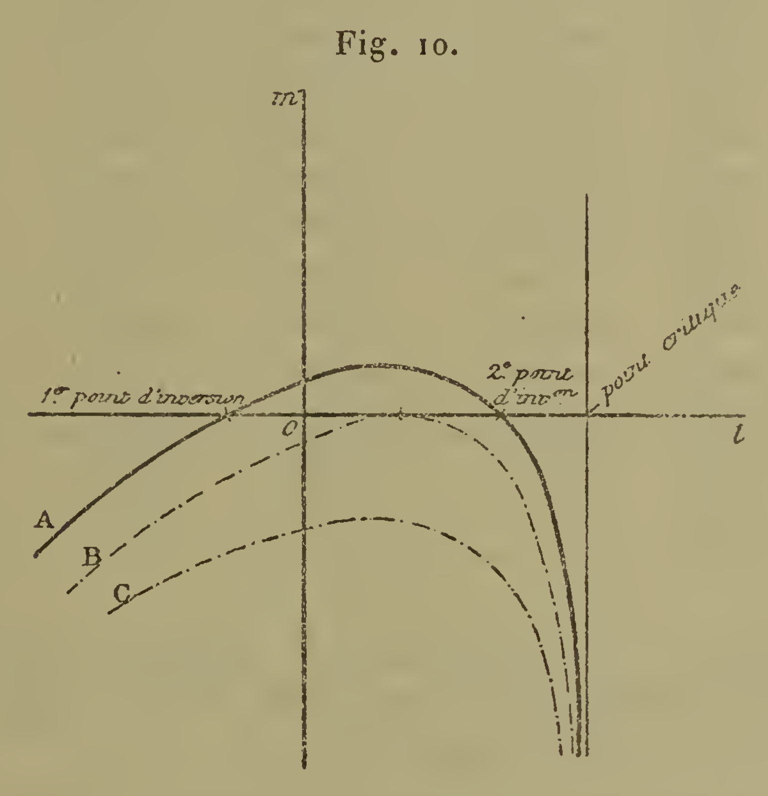
Il est possible qu'il n'existe pour certains corps qu'un seul point d'inversion ; alors, c'est forcément le *second*. L'absence de tout renseignement sur la valeur et la varia-

---

(¹) Dans un travail encore inédit, M. P. Duhem est arrivé en même temps que moi et par une voie entièrement théorique aux mêmes propositions sur la chaleur spécifique de la vapeur saturée au voisinage du point critique ; ces propositions nous sont donc communes.

tion de la chaleur spécifique des liquides au voisinage du point critique fait qu'il n'est pas actuellement possible de dire s'il existe des corps qui n'ont pas de point d'inversion (courbe C), ou qui ont un point d'inversion double (courbe B), ou qui n'ont que l'un des deux points (¹).

Fig. 10.



Dans le cas de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, la valeur inconnue de m ne permet pas le calcul complet de m'; je ne puis donner que le Tableau des valeurs de $m' - m$.

(¹) La chaleur spécifique m' n'a pas de réalité physique; sa variation importe donc peu au point de vue expérimental. Au contraire, le *signe* de m' correspond à un phénomène de condensation ou de surchauffe de la vapeur saturée comprimée adiabatiquement. L'existence d'un second point d'inversion est un *nouveau phénomène physique* qu'il est intéressant de signaler et de vérifier.

Acide carbonique (¹).

t°.	T°.	λ.	$\frac{d\lambda}{dt}$.	$\frac{\lambda}{T}$.	$m'-m$.
°	°	cal	cal	cal	cal
—50	223	80,37	—0,260	0,360	—0,620
—30	243	73,69	—0,410	0,303	—0,713
—25	248	71,46	—0,455	0,288	—0,743
—20	253	68,95	—0,506	0,272	—0,778
—15	258	66,31	—0,561	0,257	—0,818
—10	263	63,44	—0,623	0,241	—0,864
— 5	268	60,15	—0,696	0,224	—0,920
0	273	56,47	—0,782	0,206	—0,988
+ 5	278	52,29	—0,890	0,188	—1,078
+10	283	47,51	—1,023	0,168	—1,196
+15	288	41,92	—1,221	0,145	—1,366
+20	293	35,12	—1,524	0,120	—1,644
+25	298	26,21	—2,131	0,088	—2,219
+30	303	10,81	—5,382	0,036	—5,418
+31	304	0	—∞	0	—∞

Bien qu'on ne connaisse pas la chaleur spécifique de l'acide carbonique liquide, sa valeur, d'après Regnault (²), ne doit pas être très éloignée de 0,300.

D'après le Tableau précédent, m' serait toujours négatif et décroissant entre $-50°$ et $+31°$; s'il y a un point d'inversion (le second), il est donc à très basse température.

Protoxyde d'azote (³).

t°.	T°.	λ.	$\frac{d\lambda}{dt}$.	$\frac{\lambda}{T}$.	$m'-m$.
°	°	cal	cal	cal	cal
—20	253	66,90	—0,202	0,264	—0,466
—15	258	65,04	—0,279	0,252	—0,531

(¹) Les valeurs de λ et de $\frac{d\lambda}{dt}$ ont été tirées de la formule (b). (*Voir* p. 58.)

(²) V. Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXIV, p. 401; 1871.

(³) Les valeurs de λ et de $\frac{d\lambda}{dt}$ ont été tirées, pour plus de commodité, de la formule $\lambda^2 = 131,75\,(36,4 - t) - 0,928\,(36,4 - t)^2$.

t°.	T°.	λ.	$\frac{d\lambda}{dt}$.	$\frac{\lambda}{T}$.	$m' - m$.
°	°	cal	cal	cal	cal
−10	263	64,25	−0,355	0,244	−0,599
−5	268	62,20	−0,441	0,232	−0,673
0	273	59,50	−0,540	0,218	−0,758
+5	278	56,65	−0,648	0,204	−0,852
+10	283	53,08	−0,780	0,187	−0,967
+15	288	48,80	−0,943	0,169	−1,112
+20	293	43,25	−1,171	0,147	−1,318
+25	298	37,29	−1,483	0,125	−1,608
+30	303	27,81	−2,155	0,092	−2,247
+35	308	9,87	−6,543	0,032	−6,575
+36,4	309,4	0	−∞	0	−∞

Comme pour l'acide carbonique, la chaleur spécifique de vapeur saturée est certainement négative entre 0° et son point critique, quelle que soit l'incertitude qui règne sur la valeur absolue de sa chaleur de vaporisation.

Second cas. — C'est celui de la plupart des liquides étudiés par Regnault à la température ordinaire, et de l'acide sulfureux au voisinage de 0°. Pour ces corps, M. J. Bertrand, au moyen des hypothèses développées p. 118, a démontré que la chaleur de vaporisation λ est une fonction linéaire et décroissante de la température absolue T. On a

$$\lambda = a - bT, \tag{1}$$

a et b étant des constantes positives. Exemples :

Eau, de 0° à 100°......... $\lambda = 796,2 - 0,695\ T$ (Regnault).
Acide sulfureux, de 0° à 40°. $\lambda = 196,7 - 0,384\ T$ (Mathias).
Chloroforme, de 0° à 60°... $\lambda = 94,43 - 0,1005\ T$ (Regnault).

Calculons dans ce cas la chaleur spécifique de vapeur saturée. On a

$$\frac{d\lambda}{dt} = -b,$$

d'où

$$m' = m + \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda}{T} = m - b - \frac{a - bT}{T} = m - \frac{a}{T}. \tag{2}$$

La chaleur spécifique de vapeur saturée est croissante avec la température, toujours moindre que celle du liquide, et la différence varie en raison inverse de la température absolue (¹).

Remarque I. — Soient (m_1, m'_1, a_1) (m_2, m'_2, a_2).... des systèmes de valeurs de m, m', a pour un deuxième, un troisième corps, etc., ... on a, d'après ce qui précède,

$$(3)\qquad \frac{m-m'}{a} = \frac{m_1-m'_1}{a_1} = \frac{m_2-m'_2}{a_2} = \ldots = \frac{1}{T}.$$

A une même température, l'expression $\frac{m-m'}{a}$ *a la même valeur pour les différents corps, et est égale à l'inverse de la température absolue.*

Remarque II. — Différentions les deux membres de l'équation (2), il vient

$$(4)\qquad dm' = dm + \frac{a}{T^2}\,dt.$$

Dans le second membre, le terme $\frac{a}{T^2}\,dt$ est prépondérant. En effet, les expériences de Regnault montrent que la variation δm, pour un degré, est de l'ordre du dix-millième. Or, pour $T = 273$, $\frac{1}{T^2} = \frac{1}{74529}$. Comme a est de l'ordre de 10^2, il s'ensuit que $\frac{a}{T^2}$ est compris entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{1000}$ et plus près de la première valeur que de la seconde. Par conséquent, pour une approximation moyenne, on peut négliger δm devant $\delta m'$.

A la série d'égalités (3) on peut substituer la suivante :

$$(5)\qquad \frac{\delta m'}{a} = \frac{\delta m'_1}{a_1} = \frac{\delta m'_2}{a_2} = \ldots = \frac{1}{T^2};$$

ce qui s'énonce :

A une même température, la variation par degré de la chaleur spécifique de vapeur saturée est proportion-

---

(¹) Graphiquement, la variation de m' est représentée, en supposant celle de m linéaire, par une branche d'hyperbole équilatère qui a pour asymptote la droite $T = 0$.

nelle pour chaque corps à un nombre fixe, et en raison inverse du carré de la température absolue.

Il suit facilement de là qu'à zéro, par exemple, $\partial m'$ est, par degré, pour l'eau quatre fois plus grand que pour l'acide sulfureux, et huit fois et demie plus grand que pour le chloroforme.

On voit également que $\partial m'$ diminue assez rapidement lorsque la température s'élève, ce qui fait prévoir un *maximum* de la chaleur spécifique de vapeur saturée; c'est la conséquence à laquelle a déjà conduit l'étude de m' au voisinage du point critique.

L'acide sulfureux permet une vérification de la formule $\partial m' = \frac{a}{T^2}\,\partial t$. Dans le Tableau suivant, les valeurs de λ et de $\frac{d\lambda}{dt}$ ont été tirées de la formule

$$\lambda^2 = 91,87 - 0,384\,t - 0,000340\,t^2.$$

Acide sulfureux.

t^0.	T.	λ.	$\frac{d\lambda}{dt}$.	$\frac{\lambda}{T}$.	$m' - m$.
o		cal	cal	cal	cal
0	273	91,87	—0,384	0,336	—0,720
+ 5	278	89,95	—0,387	0,323	—0,710
10	283	88,00	—0,391	0,311	—0,702
15	288	86,03	—0,394	0,299	—0,693
20	293	84,05	—0,397	0,287	—0,684
25	298	82,05	—0,401	0,275	—0,676
30	303	80,04	—0,404	0,264	—0,668
35	308	78,01	—0,408	0,253	—0,661
40	313	75,94	—0,411	0,243	—0,654
45	318	73,90	—0,415	0,232	—0,647
50	323	71,82	—0,418	0,222	—0,640
55	328	69,72	—0,421	0,213	—0,634
60	333	67,60	—0,425	0,203	—0,628

La chaleur spécifique du liquide étant inconnue, je ne puis, comme dans les cas précédents, donner que les valeurs de $m' - m$. On voit que de 0° à 60° m' augmente

constamment, mais de moins en moins; la variation $\delta m'$, relative à 5°, diminue de $0^{cal},009$ à $0^{cal},006$. Si la formule précédente est exacte, on doit avoir

$$\frac{0,006}{0,009} = \frac{\overline{273}^2}{\overline{333}^2}$$

ou

$$6 \times \overline{333}^2 = 9 \times \overline{273}^2 \quad \text{ou} \quad 665334 = 670761.$$

L'égalité est vérifiée à moins de $\frac{1}{100}$, ce qui est très satisfaisant [1].

---

[1] Bien que les expériences de MM. Cailletet et Mathias donnent la variation de u et u' jusqu'au point critique pour l'acide sulfureux, il n'a pas été possible de pousser le calcul de λ, et, par suite, celui de $m' - m$ jusqu'à cette température. Cela tient à ce que, d'une part, les pressions données par M. Sajotchewski à partir de 50° ou 60° sont trop grandes, et aussi à ce que, d'autre part, les mesures de u' sont trop espacées et trop peu concordantes entre 60° et 100° pour que la courbe graphique soit bien déterminée dans cette région. Les nombres obtenus entre 115° et 156° (point critique de l'acide sulfureux) sont très sensiblement représentés par la formule

$$\lambda^2 = 90(156 - t) - 0,2(156 - t)^2,$$

comme le montre le Tableau suivant qui contient aussi les valeurs approchées de $m' - m$.

$t°$.	Par la formule de Clapeyron.	Par la formule empirique.	$m' - m$.
	Cal	Cal	Cal
115°	59,0	57,9	− 0,785
125	49,9	50,9	− 0,811
135	43,3	42,5	− 0,876
145	31,4	31,1	− 1,064
150	25,4	23,1	− 1,344
155	10,0	9,5	− 4,52
156	0,0	0,0	− ∞

J'ai construit les deux parties de la courbe $\lambda = f(t)$ relative à l'acide sulfureux, et, *me laissant guider par le sentiment de la continuité*, j'ai raccordé les deux branches par un trait continu. J'ai trouvé ainsi que le maximum de $m' - m$ doit se produire vers 80°-85° pour la valeur $-0^{Cal},58$ environ. L'ignorance où l'on est de la valeur de m empêche de savoir s'il y a, ou non, deux points d'inversion.

Remarque. — Au terme de cette étude, il peut être intéressant de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les différentes quantités physiques qu'on est conduit à mesurer dans l'étude des gaz liquéfiés : pression de la vapeur saturée, densité du liquide, densité de la vapeur saturée, chaleur de vaporisation, chaleur spécifique du liquide, signe de la chaleur spécifique de vapeur saturée.

Parmi ces quantités, deux seulement peuvent se mesurer indépendamment de toutes les autres; ce sont : la pression de la vapeur saturée et la densité de vapeur saturée. La mesure de la première quantité est connue depuis longtemps ; c'est aussi par elle qu'il convient de commencer l'étude d'un gaz liquéfié, car, pour des pressions peu considérables, l'application des lois de Mariotte et de Gay-Lussac donne très approximativement la densité de vapeur saturée. Pour des pressions de quelques atmosphères, il est nécessaire de mesurer directement la densité de vapeur saturée. Celle-ci intervenant comme correction dans la mesure de la densité du liquide, cette dernière quantité viendra en troisième lieu.

La chaleur de vaporisation exige, au contraire, la connaissance des deux sortes de densité, et se place après la densité du liquide. Enfin la chaleur spécifique du liquide suit la chaleur de vaporisation qui intervient dans sa mesure comme correction. La chaleur spécifique de vapeur saturée vient évidemment en dernier lieu, car son calcul exige la connaissance de toutes les quantités qui précèdent.

CONCLUSIONS.

Voici, en résumé, les conclusions de ce travail :

1° J'ai décrit une méthode calorimétrique *à température constante* fondée sur l'emploi de la chaleur de dilution de l'acide sulfurique dans l'eau.

2° J'ai appliqué cette méthode, entre 0° et 35°, à la mesure de la chaleur de vaporisation de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote liquides ; dans le cas de l'acide carbonique, j'ai poussé les mesures jusqu'au voisinage immédiat du point critique; pour tous ces corps, j'ai constaté, autant que cela était possible, l'accord des mesures avec les nombres tirés de la formule de Clapeyron.

3° Pour les trois corps étudiés, et dans les limites de température considérées, la chaleur de vaporisation est constamment décroissante ; ce décroissement est linéaire pour l'acide sulfureux ; pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, dont les points critiques sont respectivement 31° et 36°,4, le décroissement est extrêmement rapide et est sensiblement représenté par une fonction du second degré de la température.

4° Au point critique, la chaleur de vaporisation est rigoureusement nulle, la tangente à la courbe $\lambda = f(t)$ étant perpendiculaire à l'axe des abscisses. Il s'ensuit, d'après la formule de Clapeyron, que l'on a, à la même température, $u = u'$.

5° Comme conséquence de ce qui précède, pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote au moins, la chaleur spécifique de la vapeur saturée est négative au voisinage du point critique, et croît indéfiniment en valeur absolue.

6° J'ai fait quelques remarques sur la chaleur spécifique de vapeur saturée, entre autres celles de l'existence d'un maximum de cette fonction et de deux points d'inversion possibles.

RECHERCHES SUR L'ACIDE IODIQUE ET SES SELS;

PAR M. ALFRED DITTE.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

J'ai étudié, dans la première Partie de ce travail (*Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI), les propriétés de l'acide iodique et des iodates formés par les alcalis. J'examinerai dans ce Mémoire les iodates constitués par un certain nombre d'oxydes métalliques ou de bases organiques.

IODATE DE LITHINE.

En dissolvant du carbonate de lithine dans l'acide iodique et faisant évaporer la liqueur, Rammelsberg obtient des croûtes cristallines anhydres, solubles, quelle que soit la température, dans deux parties d'eau et que la chaleur décompose en laissant un mélange de lithine et d'iodure de lithium (1).

En saturant exactement une dissolution de lithine par l'acide iodique, on obtient une liqueur qui, évaporée très lentement à 60°, donne des aiguilles plates, brillantes et nacrées, d'iodate neutre de lithine hydraté et non pas anhydre, comme les croûtes cristallines de Rammelsberg. Ce sel, extrêmement soluble dans l'eau, cristallise avec une grande difficulté, et tombe rapidement en déliquescence en attirant l'humidité de l'air. L'acide sulfurique étendu le décompose. Il se forme des cristaux d'acide iodique monohydraté et du sulfate de lithine reste en dissolution. Il perd son eau sans se décomposer quand on le chauffe et n'en renferme plus à 180°. Les résultats d'analyse qui conduisent à la formule IO^5, LiO, HO sont les suivants :

(1) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 555.

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique.............	87,30	87,45
Lithine....................	7,86	7,85
Eau.......................	4,85	4,70
	100,01	100,00

La dissolution du sel avec excès d'acide iodique se prend en masse par l'évaporation. Je n'ai pas obtenu de cristaux dans ces circonstances.

IODATES D'AMMONIAQUE.

1° *Iodate neutre.* — « En saturant l'acide iodique par l'ammoniaque, on obtient ce sel sous forme de petits cristaux grenus qui détonent avec sifflement au contact des corps chauds ([1]). » D'après Davy ([2]), « ce sont de petits cubes brillants, anhydres, décomposables à 150° en eau, iode et oxygène, qui se dissolvent dans 38 parties d'eau à 15° et dans 7 à 100°. » Millon « regarde l'iodate neutre comme éphémère, presque insaisissable et perdant sans cesse de l'ammoniaque ([3]) ». M. Marignac ([4]) le décrit « comme dérivant d'un prisme droit à base carrée ».

J'ai obtenu avec l'ammoniaque trois iodates qui correspondent à ceux de potasse.

L'iodate neutre s'obtient en saturant par l'ammoniaque une dissolution bouillante d'acide iodique; le sel se dépose presque entièrement quand la liqueur se refroidit; les cristaux sont petits, opaques et blancs. Leur analyse se fait en chassant l'ammoniaque par l'ébullition avec un excès de potasse, et la recueillant dans une dissolution titrée d'acide oxalique, tandis que l'on dose l'acide iodique à l'état d'iodate d'argent. Elle conduit à la formule

$$IO^5, AzH^4O, HO.$$

([1]) Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XCI, p. 5.
([2]) Davy, *Ibid.*, t. XCII, p. 89.
([3]) Millon, *Ibid.*, 3e série, t. IX, p. 400.
([4]) Marignac, *Jahresbericht*, p. 310; 1854.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Acide iodique...	82,96	82,96	82,67
Ammoniaque....	12,77	12,64	12,86
Eau	4,31	4,83	4,46
	100,03	100,43	100,00

Les chiffres de la deuxième colonne ont été donnés par un sel déposé à 70° dans une liqueur rendue alcaline par un grand excès d'ammoniaque.

Les cristaux sont alors plus brillants que dans le cas précédent.

L'iodate neutre se produit encore quand on fait cristalliser une liqueur rendue acide par une faible quantité d'acide iodique. Les cristaux présentent toujours la même forme, et leur analyse donne les nombres suivants :

Acide iodique	82,80
Ammoniaque.....................	12,50
Eau............................	4,35
	100,65

L'iodate neutre d'ammoniaque ne perd pas d'eau quand on le maintient plusieurs heures à la température de 106°. Il détone quand on le chauffe à 150°, en donnant de l'iode, de l'azote, de l'oxygène et de l'eau.

2° *Biiodate.* — Je l'ai préparé en ajoutant à une dissolution d'iodate neutre une quantité d'acide iodique égale à celle qui s'y trouvait déjà. En maintenant la liqueur à 70°, le sel, peu soluble dans l'eau froide, se dépose en cristaux brillants, transparents, dont la surface présente des stries nombreuses. L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	90,41	90,51
Ammoniaque...............	7,02	7,05
Eau	2,57	2,44
	100,00	100,00

Cette composition est exprimée par la formule

$$2IO^5, AzH^4O, HO.$$

3° *Triïodate.* — On peut l'obtenir en mélangeant l'iodate neutre avec de l'acide iodique, mais en très grand excès, au moins en quantité double de ce que renferme le sel neutre. La liqueur dépose, entre 60° et 70°, des cristaux transparents comme ceux du biiodate et, comme eux, couverts de stries. Leur composition est représentée par la formule $3IO^5, AzH^4O, 2HO$, d'après les nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	91,75	91,93
Ammoniaque	4,92	4,76
Eau	3,38	3,31
	100,05	100,00

Les acides énergiques peuvent enlever à l'iodate neutre une portion de son ammoniaque et donner naissance à du triiodate. Si l'on dissout à chaud de l'iodate neutre dans de l'eau contenant environ 0,15 d'acide sulfurique et qu'on laisse refroidir la liqueur, on obtient des cristaux de triiodate qui se produisent encore lorsqu'on remplace l'acide sulfurique par de l'acide phosphorique et dont la composition répond à la formule $3IO^5, AzH^4O, 2HO$. Les résultats suivants m'ont été fournis, les premiers par un sel cristallisé dans l'acide sulfurique, les seconds par un produit déposé dans une liqueur phosphorique :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique	92,04	92,06	91,93
Ammoniaque	4,72	4,66	4,76
Eau	3,27	3,32	3,31
	100,03	100,04	100,00

Les iodates acides d'ammoniaque sont décomposés par

une faible élévation de température. Ils détonent à 150° environ.

IODATE DE BARYTE.

Ce sel, obtenu par Gay-Lussac ([1]) « en mélangeant de l'iode et de la baryte, sous forme d'une poudre blanche hydratée qui détone sur des charbons rouges avec dégagement de lumière », a été préparé par Rammelsberg en précipitant un sel de baryte par l'iodate de soude. Il est alors anhydre et se dissout un peu à chaud dans l'acide azotique qui, en se refroidissant, le dépose cristallisé et contenant 1 équivalent d'eau ». Millon ([2]) « obtient l'hydrate $IO^5 BaO, HO$ en précipitant de la baryte par un excès d'acide iodique ». M. Marignac ([3]) « regarde cet hydrate comme isomorphe avec les chlorate et bromate de baryte, et cristallisant comme eux dans le système du prisme rhomboïdal simplement oblique ».

En mélangeant des dissolutions très étendues et bouillantes d'iodate de soude et de nitrate de baryte, j'ai obtenu de petits prismes opaques et cannelés, qui perdent leur eau vers 180°. L'iodate de baryte, produit à froid et dissous dans l'acide azotique, se dépose, par le refroidissement, en cristaux transparents, mais extrêmement petits. L'analyse de ces deux sortes de cristaux, faite en dosant l'acide iodique à l'état d'iodure d'argent et la baryte à l'état de sulfate, m'a donné les nombres suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique	66,40	66,19	66,27
Baryte...........	30,10	30,21	30,16
Eau	3,75	3,47	3,57
	100,25	99,87	100,00

([1]) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique,* t. XCI, p. 5.
([2]) MILLON, *Ibid.,* 3e série, t. IX, p. 400.
([3]) MARIGNAC, *Annales des Mines,* 5e série, t. IX.

Ces résultats sont d'accord avec la formule

$$IO^5, BaO, HO.$$

IODATE DE STRONTIANE.

Rammelsberg [1] « le prépare, sous la forme d'une poudre blanche contenant 1 équivalent d'eau, en précipitant un sel de strontiane par de l'iodate de soude. Le mélange des deux dissolutions froides dépose de petits cristaux qui renferment 6HO et que l'acide azotique dissout un peu ». Gay-Lussac, « en traitant une dissolution de strontiane par l'iode, obtient de petits cristaux qui semblent être des octaèdres ».

Lorsqu'on mélange des dissolutions étendues et bouillantes de nitrate de strontium et d'un iodate alcalin, le refroidissement de la liqueur donne naissance à des cristaux blancs, opaques, affectant la forme d'aiguilles longues de 3^{mm} à 4^{mm} et profondément cannelées, formées d'autres aiguilles plus petites, transparentes, dont l'accolement produit l'opacité du cristal. Ce sel contient 1 équivalent d'eau et a pour formule IO^5, SrO, HO. Sa composition est déterminée par les nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	73,39	73,24
Strontiane	22,88	22,81
Eau	3,83	3,96
	100,10	100,00

Lorsqu'on mélange les deux dissolutions en présence d'un grand excès d'acide azotique, ou quand on dissout dans ce réactif le précipité obtenu à froid avec les dissolutions concentrées, la liqueur refroidie abandonne par évaporation lente de petits cristaux transparents qui sont encore de l'iodate de strontiane monohydraté; leur analyse fournit les nombres :

(1) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 556-575.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique...	73,62	73,31	73,24
Strontiane......	23,17	23,02	22,81
Eau............	3,90	4,09	3,95
	100,69	100,42	100,00

Ce sel peut s'obtenir aussi quand on dissout à chaud du carbonate de strontiane dans l'acide iodique étendu ; une partie d'iodate se sépare immédiatement sous forme de poudre blanche, mais il en reste dans la liqueur qui l'abandonne par le refroidissement.

La dissolution d'iodate de strontiane dans l'acide nitrique, lentement évaporée entre 70° et 80°, dépose de petits cristaux transparents dont la forme est un prisme rhomboïdal modifié par une facette placée sur l'angle obtus de la base ; le sel est anhydre comme le prouvent les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	76,39	76,26
Strontiane...............	23,70	23,74
Eau......................	0,01	0,00
	100,10	100,00

Sa formule est IO^5,SrO.

L'iodate de strontiane est, comme celui de baryte, insoluble dans l'acide sulfurique. La chaleur les décompose tous deux en laissant une masse blanche contenant encore de l'iode, à laquelle j'ai trouvé une composition variable et ne correspondant pas aux hyperiodates pentabasiques indiqués par Rammelsberg (1). L'iodate de strontiane hydraté perd son eau à 180°.

IODATE DE CHAUX.

Il se dépose sous la forme d'une poudre cristalline, quand on mélange avec un sel de chaux une dissolution

(1) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 556-575.

d'iodate de potasse ([1]). La chaleur le décompose en donnant un résidu de periodate pentabasique de chaux, qu'une température plus élevée sépare en iode, oxygène, et un mélange de periodate pentabasique et de chaux vive.

Le sel peut exister combiné à l'eau ; il constitue alors une poudre cristalline ou des prismes à quatre pans, solubles dans l'acide azotique, qui s'effleurissent à l'air et ne perdent toute leur eau qu'à 200°.

D'après Millon ([2]), « en mélangeant un sel de chaux avec l'acide iodique, la précipitation, qui n'est pas immédiate, se fait bientôt en donnant de petits cristaux brillants et en abondance ; ils retiennent 6 équivalents d'eau dont 5 disparaissent avant 190° ». Le dernier ne commençant à s'échapper qu'à cette température, Millon admet à 190° l'existence de l'hydrate IO^5, CaO, HO.

M. Marignac ([3]) « obtient dans l'acide azotique étendu les cristaux de l'hydrate à 6 équivalents d'eau, déjà décrits par Sénarmont et Rammelsberg comme dérivant d'un prisme rhombique ».

Un mélange de deux dissolutions étendues et bouillantes d'un iodate alcalin et de nitrate de chaux en excès m'a donné, par le refroidissement, un dépôt de cristaux transparents et striés qui s'effleurissent rapidement entre 40° et 50°, et ne reprennent pas leur transparence quand on les fait bouillir avec de l'eau. Ils renferment non pas 6HO, comme l'indique Millon, mais 4 équivalents seulement ; leur formule est donc $IO^5, CaO, 4HO$; elle est déterminée par les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	72,27	72,29
Chaux	12,21	12,13
Eau	15,49	15,58
	99,97	100,00

([1]) Rammelsberg, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 576.
([2]) Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 413.
([3]) Marignac, *Jahresbericht*, t. X, p. 125.

Cet hydrate se dissout facilement, et en quantité considérable, à chaud dans l'acide azotique étendu; la liqueur abandonne en se refroidissant des cristaux volumineux, transparents, qui contiennent une plus grande quantité d'eau et dont la composition, représentée par la formule IO^5, CaO, 6HO, correspond aux nombres :

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Acide iodique.	67,31	»	»	67,21	67,07
Chaux........	11,29	»	»	11,12	11,25
Eau..........	21,85	21,86	21,88	21,72	21,68
	100,45			100,05	100,00

Ce corps se produit également lorsqu'on remplace l'acide azotique par de l'acide phosphorique.

Les chiffres de la quatrième colonne ont été fournis par un sel préparé dans ces circonstances.

Les 6 équivalents d'eau disparaissent graduellement entre 50° et 200°, sans présenter d'arrêt à 190°. Les raisons invoquées par Millon ne sont donc pas suffisantes pour faire admettre, à cette température, l'existence d'un hydrate ne contenant qu'un équivalent d'eau.

On peut enfin produire le composé IO^5, CaO, 6HO sans avoir recours aux acides. Quand on superpose une solution peu concentrée d'acide iodique dans l'alcool faible, au-dessus d'une solution aqueuse et concentrée de chlorure de calcium, il se produit, à la surface de séparation des deux liquides, des cristaux d'iodate de chaux se présentant sous forme d'aiguilles plates extrêmement minces, et pouvant atteindre 15^{mm} de long sur 5^{mm} de large. Ces aiguilles contiennent 21,74 d'eau, ce qui correspond bien à 6 équivalents.

L'iodate de chaux ne se dissout pas dans l'acide sulfurique. Il se décompose par la chaleur, en donnant de l'oxygène, de l'iode et un résidu blanc, de composition variable,

qui contient de la chaux et de l'iodure de calcium. Les periodates pentabasiques de chaux, de baryte et de strontiane obtenus par Rammelsberg dans ces circonstances me paraissent être des mélanges en proportions variables d'iodure et d'oxyde. C'est ce que semble indiquer du moins la composition inconstante de ces résidus.

IODATE DE MAGNÉSIE.

D'après Millon [1], « on dissout dans l'acide iodique l'hydrocarbonate de magnésie : la liqueur concentrée dépose d'abondants cristaux de l'hydrate $IO^5MgO, 4HO$, qui, chauffés, perdent, entre 100° et 150°, $3\frac{5}{6}$ équivalents d'eau.

» Ce dernier sixième ne part qu'à 220° ; entre 150° et 210° on a donc un sel qui peut être regardé comme un triiodate, dans lequel 3 équivalents de magnésie se seraient superposés pour donner un nouvel oxyde qui en ferait la base. Devenu anhydre, l'iodate de magnésie est complètement insoluble dans l'eau. »

Le sel qu'on obtient avec l'hydrocarbonate peut se préparer aussi en mélangeant des dissolutions d'un iodate alcalin et de nitrate de magnésie. Il cristallise difficilement, à cause de sa très grande solubilité dans l'eau. Quand on évapore rapidement la dissolution, il se précipite en masse amorphe ; lorsqu'on opère lentement et à froid, il se dépose en croûtes qui ne se recouvrent que plus tard de petits cristaux transparents ; mais en abandonnant la liqueur entre 40° et 50°, jusqu'à ce qu'elle contienne environ le tiers de son poids du sel, celui-ci cristallise au bout de quelques jours et donne des cristaux que M. Marignac a déterminés comme dérivant d'un prisme rhomboïdal simplement oblique [2], et dont la composition, représentée

---

(1) Millon, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 415.
(2) Marignac, *Jahresbericht*, t. X, p. 126.

par la formule $IO^5MgO, 4HO$, correspond aux nombres qui suivent :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Acide iodique...	75,04	»	74,91
Magnésie.......	8,90	»	8,96
Eau............	15,94	16,04	16,13
	99,88		100,00

Il perd son eau quand on le chauffe, mais peu à peu et sans présenter d'arrêt, entre 150° et 210°; il devient complètement sec à 180°. La raison donnée par Millon, pour l'existence d'un sel analogue au triiodate de potasse, n'est donc pas suffisante.

L'iodate de magnésie se dissout avec facilité dans l'acide sulfurique étendu ; mais ce réactif le décompose, et, quand on évapore la liqueur, on obtient des cristaux d'acide iodique et du sulfate de magnésie. Chauffé à l'air libre, il se décompose entièrement et donne de l'iode et de l'oxygène, avec un résidu de magnésie.

IODATE DE FER.

« En chauffant un mélange de sulfate de fer et d'un iodate alcalin, on obtient, d'après Geiger, une poudre fine, jaune brun, que la chaleur décompose (¹). Lorsqu'on abandonne longtemps au froid le mélange des deux liqueurs, la poudre brune qui se produit est décomposée par l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore, et donnant une dissolution d'où l'ammoniaque précipite de l'oxyde de fer hydraté et de l'iodure d'azote. »

D'après Rammelsberg, sa formule est

$$3Fe^2O^3, 5IO^5, 15HO$$

ou

$$4Fe^2O^3, 7IO^5, 18HO \text{ (}^2\text{)}.$$

(¹) GEIGER, *Magazine der Pharmacie*, t. XXIX, p. 263.
(²) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 559.

« En mélangeant de l'iodate de soude et du sulfate de fer ammoniacal, ce chimiste obtient une poudre blanc jaune, peu soluble dans l'acide azotique et décomposable par la chaleur. » Pleischl ([1]) arrive à des résultats analogues.

Quand on mélange des dissolutions d'un sel de protoxyde de fer et d'un iodate alcalin, on obtient en effet une poudre blanche très légère.

Cette matière, rapidement altérable à l'air, change de nature lorsqu'on fait bouillir la liqueur qui la contient; le précipité devient jaune brun et très lourd, de l'iode se dégage en abondance; le même précipité brun se produit directement quand on ajoute un iodate soluble à un sel de sesquioxyde de fer, les deux dissolutions étant bouillantes. C'est de l'iodate de sesquioxyde de fer, insoluble dans l'acide azotique bouillant étendu de son volume d'eau, et qui ne paraît pas cristalliser dans ces conditions.

Les cristaux ne s'obtiennent que très petits, et avec une très grande difficulté, en mélangeant deux dissolutions étendues et chaudes, l'une de nitrate de fer additionnée de beaucoup d'acide azotique, l'autre d'iodate de soude. Le précipité se dissout à mesure qu'il se forme, et la liqueur, très lentement évaporée à 60° environ, dépose de très petits cristaux d'iodate de sesquioxyde de fer.

Ainsi préparé, le sel est jaune brun, opaque et anhydre. Il est inaltérable à l'air et insoluble dans les acides; la chaleur le décompose en iode et sesquioxyde de fer. L'analyse conduit à la formule Fe^2O^3, IO^5 :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique...........	67,69	67,70	67,61
Sesquioxyde de fer......	32,45	32,28	32,39
	100,14	99,98	100,00

([1]) PLEISCHL, *Handbuch der Chemie* von Gmelin, t. III, p. 236.

IODATE DE MANGANÈSE.

Rammelsberg l'a obtenu « sous forme d'une poudre cristalline rouge pâle, en mélangeant une dissolution bouillante et très concentrée d'acétate de manganèse avec de l'iodate de soude. Il est décomposable par la chaleur en donnant de l'oxydule de manganèse; sa composition est IO^5,MnO (1). »

Lorsqu'on dissout de l'hydrocarbonate de manganèse dans de l'acide iodique, ou qu'on mélange un iodate alcalin avec un sel de manganèse, on n'obtient qu'un précipité rose, cristallin et pulvérulent.

Quand on ajoute de l'acide azotique en grande quantité dans une solution étendue et bouillante de nitrate de manganèse, et qu'on y verse ensuite une solution bouillante d'un iodate alcalin, la liqueur évaporée lentement, entre 60° et 70°, dépose de petits cristaux roses, brillants, d'iodate de manganèse, dont la composition est exprimée par les nombres :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	82,91	82,88
Protoxyde de manganèse .	17,21	17,12
	100,12	100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule IO^5,MnO.

L'iodate de manganèse cristallisé est complètement insoluble dans l'eau et l'acide azotique, même à l'ébullition. L'ammoniaque ne le dissout pas davantage, et le sel en poudre, exposé pendant plusieurs heures à un courant de gaz ammoniac, n'en absorbe pas trace. L'acide sulfurique étendu le décompose à l'ébullition en formant du sulfate de manganèse. Soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'iode et de l'oxygène en laissant de l'oxyde rouge de manganèse comme résidu.

(1) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 558.

IODATE D'URANE.

« Un sel d'oxydule d'uranium donne, quand on y mélange de l'iodate de soude, une poudre vert clair, soluble dans un excès de sel d'urane et qui devient blanche au bout de quelques jours, en se transformant en iodate d'oxyde d'urane, pendant que l'iode mis en liberté colore la liqueur en jaune ([1]). »

« Une dissolution de nitrate d'urane donne, avec l'acide iodique et les iodates alcalins, un précipité blanc soluble dans beaucoup d'eau ([2]). »

Ce précipité donne, d'après Rammelsberg, un sel blanc jaunâtre, qui ne perd son eau que lorsqu'il commence à se décomposer; l'acide azotique le dissout difficilement, et la potasse lui enlève son acide. Sa composition est $U^2O^3IO^5,HO$.

L'iodate d'urane se prépare en mélangeant deux dissolutions bouillantes de nitrate d'urane et d'iodate de soude en présence d'une grande quantité d'acide azotique. La dissolution, maintenue à 60° environ, dépose bientôt des cristaux jaunes, transparents, brillants, formés de prismes rhomboïdaux terminés par des pyramides à quatre faces et qui se rassemblent en groupes dont les éléments rayonnent autour d'un point. Si les liqueurs sont très concentrées, le refroidissement jusqu'à 60° ou 70° donne un précipité, mais bientôt les cristaux qui se forment au milieu de ce précipité déterminent sa cristallisation. On obtient ainsi des cristaux inaltérables à l'air, anhydres, et dont la composition, représentée par IO^5,U^2O^3, correspond aux nombres qui suivent :

([1]) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 560.
([2]) PLEISCHL, *Handbuch der Chemie* von Gmelin, t. III, p. 603.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Acide iodique...........	53,83	53,80	53,72
Sesquioxyde d'uranium..	46,21	46,38	46,28
	100,04	100,18	100,00

Lorsqu'on traite par l'acide iodique ou par un iodate alcalin une solution froide et neutre de nitrate d'urane, il se produit un précipité jaune clair très léger, qui, abandonné quelque temps, se transforme en aiguilles très petites, et celles-ci s'accolent entre elles de manière à se grouper autour d'un point; le sel se présente sous la forme de petits mamelons radiés et presque sphériques; le précipité cristallise complètement, et sa composition correspond encore à la formule U^2O^3, IO^5. Les nombres de la deuxième colonne ont été fournis par un sel ainsi préparé.

L'iodate d'urane précipité à froid se dissout facilement dans l'acide azotique et l'acide phosphorique, qui le déposent par évaporation lente, mais en cristaux très petits. Il est insoluble dans les acides quand on l'a porté d'abord à la température de l'ébullition.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas les cristaux à froid : il faut chauffer vers 40° pour que sa décomposition commence, et que du chlore se dégage. Par l'action de la chaleur le sel est détruit, mais seulement au-dessus de 250°; il se forme de l'iode, de l'oxygène et de l'oxyde d'urane.

IODATE DE NICKEL.

« Quand on dissout l'oxyde de nickel hydraté dans l'acide iodique et qu'on évapore la liqueur, celle-ci dépose, en se refroidissant, une poudre cristalline vert clair dont la formule est NiO, IO^5, HO; elle perd son eau à 100° et par une chaleur plus forte se décompose en iode, oxygène et oxydule de nickel (1). »

---

(1) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 562.

En mélangeant des dissolutions concentrées et bouillantes de nitrate de nickel et d'un iodate alcalin, on obtient souvent un précipité vert clair, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique; mais cette dissolution évaporée, à chaud comme à froid, ne dépose que des masses jaunâtres non cristallisées. Si l'on prend au contraire des dissolutions étendues, en les évaporant lentement à la température ordinaire, il se produit des cristaux prismatiques, verts, transparents, striés à la surface et que l'on obtient assez difficilement. On peut encore les préparer en faisant cristalliser la liqueur entre 0° et 10°; leur composition répond à la formule $NiO, IO^5, 3HO$; elle est déduite des nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	72,24	72,14
Protoxyde de nickel......	16,37	16,20
Eau......................	11,40	11,66
	100,01	100,00

L'iodate de nickel se dissout à chaud dans l'acide sulfurique étendu et donne, par refroidissement, des cristaux d'acide iodique monohydraté très légèrement colorés en vert, tandis que du sulfate de nickel reste dans la liqueur. La chaleur le décompose en donnant de l'iode, de l'oxygène et un résidu noir d'oxyde de nickel.

IODATE DE COBALT.

D'après Rammelsberg [1], « quand on dissout dans l'acide iodique du carbonate de cobalt précipité à froid, on obtient, en évaporant ou refroidissant la liqueur, des croûtes cristallines violet rouge qui perdent, à 200°, 5,5 pour 100 d'eau; elles ont pour formule IO^5, CoO, HO, et la chaleur les décompose en iode, oxygène et sous-oxyde

(1) Rammelsberg, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 561.

de cobalt, qui garde la forme du sel. Il est soluble dans 90 parties d'eau à 100° et dans l'ammoniaque. »

J'ai préparé l'iodate de cobalt anhydre, et combiné avec 2, 3, 4 ou 5 équivalents d'eau.

1° IO^5,CoO,5HO. — En mélangeant deux dissolutions froides et étendues de nitrate de cobalt et d'iodate de soude, on obtient, en évaporant très lentement la liqueur entre 15° ou 20°, des cristaux rose clair, transparents, très minces et très aplatis, par suite du développement de deux faces opposées. Ces cristaux se groupent, le plus souvent, par deux ou par quatre, et leur surface porte des stries nombreuses. Ils perdent entièrement leur eau par la chaleur et deviennent, à 200°, opaques, bleus et secs, en conservant leur forme. L'analyse conduit aux nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	66,82	66,90
Protoxyde de cobalt......	15,01	15,04
Eau......................	18,37	18,06
	100,20	100,00

Leur formule est donc bien IO^5, CoO, 5HO.

2° IO^5,CoO,4HO. — Quand les deux dissolutions d'iodate alcalin et de nitrate de cobalt sont concentrées et bouillantes, elles déposent, en se refroidissant, des cristaux rouges, brillants, accolés les uns aux autres, dont les arêtes et les faces sont courbes. Ils perdent leur eau au-dessous de 200° et correspondent à la formule IO^5, CoO, 4HO, déduite des résultats qui suivent :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique............	69,40	»	69,45
Protoxyde de cobalt......	15,52	»	15,58
Eau......................	14,88	14,91	14,97
	99,80		100,00

3° $IO^5, CoO, 3HO$. — Quand on dissout, à la température de 25° ou 30°, dans l'acide iodique, du carbonate de cobalt, précipité à froid, on obtient une liqueur rose qui, lentement évaporée, vers 40°, dépose de petits cristaux rouge clair qui se réunissent en mamelons dans des dissolutions concentrées. Ces cristaux contiennent 3 équivalents d'eau, comme l'indique leur analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	73,09	72,14
Protoxyde de cobalt	16,26	16,20
Eau	11,64	11,66
	99,99	100,00

Leur formule est $IO^5, CoO, 3HO$.

4° $IO^5, CoO, 2HO$. — Cet hydrate se produit quand on chauffe le sel, à 4 équivalents d'eau, à la température de 70° ; les cristaux deviennent rapidement bleus, en conservant leur forme et leur éclat. Maintenus plusieurs jours à 70°, leur poids ne varie plus et leur composition, déterminée par les nombres qui suivent, s'accorde avec la formule $IO^5, CoO, 2HO$:

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	75,10	75,07
Protoxyde de cobalt	16,77	16,84
Eau	8,19	8,09
	100,06	100,00

5° IO^5, CoO. — L'on peut obtenir l'iodate de cobalt anhydre en mélangeant deux dissolutions de nitrate de cobalt et d'iodate alcalin avec l'acide azotique, et en maintenant la liqueur entre 80° et 90°.

La dissolution, en s'évaporant à cette température, laisse déposer des aiguilles bleues très fines, qui restent isolées si l'on n'en laisse produire qu'une faible quantité, mais qui se rassemblent en amas veloutés quand on continue la cristallisation. Ces aiguilles ne contiennent pas d'eau,

et leur composition, représentée par la formule IO^5,CoO, correspond aux nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	81,64	81,67
Protoxyde de cobalt......	18,29	18,33
	99,93	100,00

Tous les hydrates perdent leur eau au-dessus de 200°; le sel anhydre se décompose, par la chaleur, en iode, oxygène et un résidu noir d'oxyde de cobalt.

L'iodate de cobalt se dissout à chaud dans les acides phosphorique et sulfurique étendus, et se dépose, mais sans cristalliser, par le refroidissement de la liqueur.

IODATE DE ZINC.

Connell l'obtient sous forme d'une poudre blanche insoluble, en traitant du zinc par l'acide iodique en dissolution ([1]). Le meilleur moyen de le préparer consiste, d'après Rammelsberg ([2]), à « mélanger des dissolutions à équivalents égaux d'iodate de soude et de sulfate de zinc; on évapore à sec, on reprend par l'eau froide : l'iodate de zinc reste sous forme de petits grains ou de poudre cristalline. Il se dissout dans l'acide azotique; la chaleur le décompose, de l'iodure de zinc se sublime, de l'iode et de l'oxygène se dégagent, et le résidu contient de l'oxyde de zinc mêlé d'un peu d'iodure. La formule est

$$IO^5, ZnO, 2HO. »$$

En traitant à froid par l'acide iodique le carbonate de zinc précipité, on obtient un dépôt abondant d'iodate de zinc, sous forme de poudre blanche. Une faible quantité

([1]) CONNELL, *The Edinburgh new philosophical Journal*, t. IX, p. 72.

([2]) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 563.

reste en dissolution et donne de petits cristaux transparents quand on évapore la liqueur.

Le même sel se produit lorsqu'on mélange deux dissolutions bouillantes d'iodate de soude et de nitrate de zinc en excès, mais ne se dépose que par le refroidissement de la masse. Ce sont alors de petits prismes opalins et incolores, qui contiennent 2 équivalents d'eau, et dont la formule est par conséquent $IO^5, ZnO, 2HO$:

	Trouvé		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique	73,77	73,81	73,90
Oxyde de zinc	18,21	18,08	18,14
Eau	7,78	8,09	7,96
	99,76	99,98	100,00

Quand on mélange aux liqueurs précédentes une grande quantité d'acide azotique et qu'on maintient le tout à 70° environ, le sel se dépose en petites aiguilles très fines, blanches et brillantes, qui s'accolent les unes aux autres, et que l'on produit encore en évaporant lentement à 60° une dissolution d'iodate de zinc dans l'acide phosphorique étendu. Ces aiguilles sont anhydres, et leur composition, représentée par la formule IO^5, ZnO, correspond aux nombres qui suivent :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique	80,32	»	80,28
Oxyde de zinc	19,61	19,82	19,72
	99,93		100,00

L'iodate de zinc hydraté perd de son eau sous l'influence de la chaleur, et n'en contient plus à 200° ; le sel anhydre se décompose totalement, au rouge, en iode, oxygène et oxyde de zinc.

« L'ammoniaque concentrée dissout l'iodate de zinc et dépose, par l'évaporation spontanée, des prismes rhom-

boïdaux dont la formule est $3(ZnO, IO^5), 4AzH^3$. Ce composé, que l'eau décompose, se précipite en poudre cristalline qui s'effleurit à l'air, quand on ajoute de l'alcool à la dissolution ammoniacale (1). »

L'iodate de zinc se dissout facilement à froid dans l'ammoniaque, avec production de chaleur, en donnant une liqueur incolore qui, abandonnée à 20° ou 25°, perd peu à peu de l'ammoniaque et commence, au bout de quelque temps, à déposer des cristaux.

Ceux-ci sont des prismes droits, à base carrée, terminés par des plans perpendiculaires aux arêtes, incolores, transparents, insolubles dans l'eau, inaltérables à l'air, même à 30°, et qu'une température de 150° environ fait détoner vivement avec émission de lumière violette et production d'une quantité considérable de gaz. Il faut avoir soin de ne pas pousser rapidement l'évaporation, car le sel précipiterait sur les parois du vase sous forme d'une poudre blanche amorphe très adhérente, ayant d'ailleurs la même composition que les cristaux et répondant à la formule IO^5, ZnO, AzH^4O déduite des nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Iodate de zinc............	89,53	89,65
Ammoniaque.............	10,29	10,35
	99,82	100,00

Outre cette combinaison d'iodate de zinc et d'ammoniaque, on en peut obtenir une autre dans laquelle il n'entre pas d'eau. L'iodate de zinc pulvérulent et bien sec, placé dans un courant de gaz ammoniac jusqu'à ce que son poids cesse de varier, en absorbe peu à peu, sans changer d'aspect et sans dégager de chaleur. On obtient ainsi une combinaison dont la formule est

$$IO^5, ZnO, 2AzH^3,$$

(1) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 563.

et qui correspond aux nombres :

	Trouvé.	Calculé.
Iodate de zinc............	85,76	85,95
Gaz ammoniac............	14,03	14,05
	99,79	100,00

Je me suis servi, pour cette opération, de l'appareil décrit par M. Isambert [1].

IODATE DE CADMIUM.

« Une solution concentrée d'iodate de soude donne un précipité immédiat avec l'acétate de cadmium ; ce précipité, volumineux d'abord, se rassemble bientôt en une poudre cristalline, soluble dans le sel de cadmium en excès. Desséché, c'est une poudre blanche anhydre que la chaleur décompose en oxygène, iode et un mélange d'iodure et d'oxyde de cadmium, auquel l'eau n'enlève rien, mais d'où l'acide azotique dégage de l'iode. Il est un peu soluble dans l'eau et davantage dans l'acide azotique ou l'ammoniaque [2]. »

En mélangeant des dissolutions concentrées et chaudes d'iodate de soude et de nitrate de cadmium, on obtient un abondant précipité blanc, qui ne se produit pas avec des liqueurs étendues et froides. En évaporant lentement ces dernières à la température de 15° à 20°, il se dépose des cristaux transparents, constitués par de petits prismes terminés par des pyramides et qui se rassemblent, comme ceux d'iodate d'urane, en groupes dont les éléments rayonnent autour d'un point. Ces cristaux contiennent de l'eau que la chaleur leur enlève au-dessous de 200°, et leur composition est représentée par la formule IO^5, CdO, HO, déduite des résultats suivants :

---

(1) ISAMBERT, Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, le 13 juin 1868.

(2) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV. p. 566.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique..........	69,59	»	69,58
Oxyde de cadmium.....	26,72	»	26,67
Eau....................	3,81	3,78	3,75
	100,12		100,00

L'iodate de cadmium se dissout en assez grande quantité dans l'acide azotique étendu, mais je n'ai pu le faire cristalliser ni dans cette dissolution, ni en mélangeant directement, en présence d'acide azotique, l'iodate de soude et le nitrate de cadmium.

Chauffé au contact de l'air, il se décompose en iode, oxygène et oxyde de cadmium.

L'iodate de cadmium peut, comme celui de zinc, se combiner avec l'ammoniaque et donner des composés analogues. Placé dans un courant de gaz ammoniac, il l'absorbe plus lentement que l'iodate de zinc, sans changer d'aspect et sans dégager de chaleur; la combinaison formée, quand le poids de la matière devient invariable, a pour formule IO^5, CdO, $2AzH^3$ et répond aux nombres suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Iodate de cadmium.......	87,26	»	87,18
Gaz ammoniac...........	12,64	12,76	12,82
	99,90		100,00

Une dissolution concentrée d'ammoniaque dissout l'iodate de cadmium avec dégagement de chaleur, et dépose, par évaporation lente, des cristaux incolores, inaltérables à l'air, qui se recouvrent rapidement d'une poudre blanche amorphe, ayant même composition, et qui rend toujours leur surface rugueuse. L'analyse de ces cristaux donne pour leur composition :

	Trouvé.	Calculé.
Iodate de cadmium.......	90,09	89,88
Ammoniaque............	10,14	10,12
	100,23	100,00

Leur formule est IO^5, CdO, AzH^4O.

La chaleur détruit ce composé, qui détone vers 170°, mais bien moins vivement que le sel correspondant de zinc; il est, comme ce dernier, insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque.

IODATE DE PLOMB.

« L'acide iodique et les iodates donnent, avec l'azotate de plomb, un précipité lourd, amorphe et anhydre ([1]). La chaleur le décompose en iode, oxygène et en un mélange d'oxyde et d'iodure de plomb, soluble dans l'acide acétique. L'iodate de plomb est à peine soluble dans l'acide azotique ([2]). »

Lorsqu'on mélange un sel de plomb avec l'iodate alcalin, on obtient, quelle que soit la concentration des liqueurs, un précipité blanc amorphe que l'acide azotique dissout très peu, même à l'ébullition. Lorsque, au contraire, on mélange les deux dissolutions très étendues et bouillantes, en présence d'un excès d'acide azotique, le sel reste dissous et se dépose sous forme de petites aiguilles blanches, très brillantes, par le refroidissement de la liqueur. Celle-ci doit être assez étendue pour ne donner, par litre, que 1gr d'iodate environ.

L'iodate de plomb ainsi préparé est anhydre et correspond à la formule PbO, IO^5 :

([1]) Pleischl, *Journal für Chimie und Physik* von Schweigger, t. XLV, p. 18.

([2]) Rammelsberg, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 566.

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	59,84	59,85
Oxyde de plomb.........	40,27	40,15
	100,11	100,00

Il est complètement insoluble dans l'eau et l'acide sulfurique. L'acide azotique en dissout une faible quantité, quand on vient de le précipiter; le sel porté à 100° y est tout à fait insoluble. La chaleur le décompose à 300° environ.

IODATES DE THALLIUM.

J'ai pu, grâce à l'obligeance de M. Lamy, qui m'a donné une quantité notable de carbonate de thallium, préparer plusieurs sels de ce métal.

1° *Iodate de protoxyde.* — « Quand on mélange de l'iodate de potasse et de l'azotate de thallium, on obtient une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante (1). »

Lorsqu'on ajoute de l'acide iodique ou un iodate alcalin à une dissolution d'un sel quelconque de thallium, on obtient une poudre blanche, amorphe, qui se produit immédiatement même avec des liqueurs très étendues. Ce précipité, quand on vient de le former, est soluble dans l'acide azotique étendu et bouillant; mais il s'en sépare par refroidissement sans cristalliser, et n'est plus alors que très difficilement dissous par l'acide azotique.

J'ai pu néanmoins l'obtenir sous forme de petits cristaux blancs, opaques et anhydres, en mélangeant des solutions bouillantes extrêmement étendues d'azotate de thallium et d'un iodate alcalin; le sel se dépose entre 60° et 70°. Sa composition, qui correspond à la formule IO^5, Tl O, est déduite des nombres qui suivent :

(1) KUHLMANN, *Jahresbericht*, t. XVII, p. 254.

	Trouvé.	Calculé
Acide iodique............	44,11	44,07
Protoxyde de thallium....	56,01	55,93
	100,12	100,00

Lorsqu'on mélange les deux dissolutions plus concentrées en présence d'un grand excès d'acide azotique, la liqueur, maintenue à 70° environ, donne, par l'évaporation lente à cette température, des cristaux d'iodate de thallium. Ce sont de petites aiguilles brillantes, colorées en jaune brun par un peu de peroxyde de thallium qui se produit dans le cours de l'opération et dont la proportion est extrêmement faible.

Le sel est anhydre comme le précédent, et son analyse conduit aux mêmes nombres :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	44,01	44,07
Protoxyde de thallium.....	55,86	55,93
	99,87	100,00

La formule est donc IO^5, TlO.

Quand on opère avec des liqueurs plus étendues, contenant moins d'acide azotique, et que la cristallisation s'effectue au-dessous de 30°, le sel qui se dépose est en cristaux jaune pâle, qui renferment de l'eau. Leur composition correspond alors à la formule IO^5, TlO, HO et aux nombres suivants :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide iodique.........	43,11	»	43,04
Protoxyde de thallium.	54,58	»	54,64
Eau..................	2,38	2,27	2,32
	100,07		100,00

L'iodate de protoxyde de thallium est très peu soluble dans l'eau ou les acides étendus et bouillants; l'acide chlorhydrique le décompose à froid, en donnant du chlore,

du chlorure d'iode et un précipité peu soluble de protochlorure de thallium ; le gaz ammoniac sec ou en dissolution n'agit pas à la température ordinaire, il le détruit facilement, sous l'influence de la chaleur, en iode, oxygène et un résidu noir de peroxyde de thallium.

2° *Iodate de peroxyde.* — Quand on verse un iodate alcalin dans une dissolution d'un sel de protoxyde de thallium, la poudre blanche très légère que l'on obtient donne, lorsque l'on fait bouillir la liqueur en présence d'un excès d'acide iodique, un abondant dégagement de vapeur d'iode. Le précipité augmente notablement de volume, et quand les vapeurs d'iode cessent de se produire, il a complètement changé de nature et se présente sous la forme de paillettes cristallisées et brillantes qui se rassemblent rapidement au fond de la liqueur. L'acide iodique, par l'ébullition avec l'iodate de protoxyde, s'est décomposé, son oxygène s'est porté sur le métal, en le peroxydant, et de l'iode est devenu libre. La matière analysée, en dosant le thallium à l'état de peroxyde et l'acide iodique à l'état d'iodure d'argent, a donné :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Acide iodique........	56,94	56,89	»	56,71
Peroxyde de thallium.	38,73	38,76	»	38,71
Eau..................	4,56	4,54	4,59	4,58
	100,23	100,19		100,00

Ces résultats conduisent à la formule

$$2IO^5, TlO^3, HO + 2HO.$$

Ce sel est donc un biiodate de peroxyde de thallium contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Ce composé se présente en paillettes blanches brillantes, qui perdent leur eau sans décomposition vers 190°. Il est soluble à chaud dans l'acide sulfurique étendu, et l'am-

moniaque donne, dans cette dissolution, un abondant précipité brun de peroxyde de thallium ; l'acide chlorhydrique le décompose à froid, en dégageant du chlore sans former de précipité de protochlorure, et, par l'action de la chaleur, il donne de l'oxygène et de l'iode, en laissant un résidu noir de peroxyde de thallium. Ce sel, complètement insoluble dans l'eau, se colore en noir sous l'influence des plus faibles traces d'hydrogène sulfuré; il se détruit au contact du zinc et de l'acide sulfurique, et le peroxyde reste inattaqué dans la liqueur.

Cet iodate peut être préparé directement en chauffant de l'acide iodique avec du peroxyde de thallium.

Bromate de thallium. — Je l'ai obtenu cristallisé par l'action de l'acide bromique sur une dissolution d'azotate ou de carbonate de thallium. En opérant avec deux dissolutions concentrées et bouillantes, la liqueur donne, par refroidissement, des cristaux de bromate de thallium en petites aiguilles blanches opaques, qui se rassemblent en groupes facilement solubles dans l'eau et les acides étendus.

L'acide chlorhydrique la décompose immédiatement à froid, en donnant du protochlorure de thallium.

Le bromate de thallium, déposé entre 60° et 70°, est anhydre et décomposable par la chaleur. Il suffit de le porter à 150° pour qu'il détone, en laissant un résidu noir de protoxyde de thallium. Sa formule est BrO^5, TlO, et correspond à la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Acide bromique..........	36,26	36,15
Protoxyde de thallium....	63,70	63,85
	99,96	100,00

L'analyse de ce composé a été faite par la même méthode que celle des iodates ; elle s'applique entièrement, sans modification aucune, au dosage de l'acide bromique

dans les bromates. La seule différence qu'il y ait consiste en ce que, le brome étant plus volatil que l'iode, il en passe un peu plus à la distillation, pour aller se condenser à l'état de bromure d'argent.

IODATE DE CUIVRE.

« Lorsqu'on verse de l'acide iodique dans un sel de cuivre, on obtient, d'après Millon, un précipité bleuâtre très volumineux, soluble dans l'eau et tout à fait insaisissable, qui constitue une première forme de l'iodate de cuivre.

» Peu à peu le précipité se reproduit dans la liqueur, il est alors insoluble; c'est une poudre bleu clair qui ne perd son eau qu'à 240° et dont la formule est IO^5, CuO, HO; on peut l'obtenir en versant un sel de cuivre dans de l'acide iodique ou en traitant par l'acide iodique en excès de l'oxyde de cuivre récemment précipité à 15° ou 20° (¹). »

« L'iodate de soude donne, dans les sels de cuivre très concentrés, un précipité vert bleu qui se produit encore lorsqu'on dissout l'oxyde de cuivre hydraté dans l'acide iodique étendu; il perd 7,07 d'eau à 200°, et la chaleur le décompose en donnant de l'oxyde de cuivre (²). »

En mélangeant avec de l'iodate de soude une dissolution concentrée et bouillante d'azotate de cuivre, contenant environ le tiers de son volume d'acide azotique, la liqueur, maintenue entre 70° et 80°, dépose de petits cristaux bleu pâle, très brillants et groupés les uns avec les autres. Quand les dissolutions sont très concentrées, le sel se sépare presque immédiatement, mais alors en cristaux très petits. Il est d'ailleurs anhydre, et sa composition, représentée par la formule IO^5, CuO, s'accorde avec les nombres qui suivent :

(¹) MILLON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XIII, p. 424.

(²) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 569.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Acide iodique........	80,90	80,79	80,86
Oxyde de cuivre.......	19,16	19,11	19,14
	100,06	99,90	100,00

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées et chaudes d'un iodate alcalin ou d'acide iodique avec un sel de cuivre, le précipité cristallin bleu pâle qui se produit présente la même composition que les cristaux précédents.

Si la liqueur dans laquelle se forme l'iodate de cuivre est moins concentrée, contient moins d'acide nitrique, et si la cristallisation s'effectue entre 40° et 50°, le sel qui se dépose a tout à fait l'aspect des cristaux d'iodate anhydre, sauf la couleur, qui, dans ce cas, est vert clair. Cette différence tient à la présence de 1 équivalent d'eau. Dans ces conditions, le sel présente la composition suivante :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Acide iodique.........	77,35	»	77,50
Oxyde de cuivre.......	18,40	»	18,33
Eau.................	4,05	4,11	4,17
	99,80		100,00

Ces nombres conduisent à la formule IO^5, CuO, HO.

« Lorsqu'on traite par l'acide iodique de l'oxyde de cuivre, précipité depuis quinze ou vingt heures ou qui a été trop lavé, on obtient une poudre gris olivâtre qui ne perd son eau qu'entre 270° et 280° et correspond à la formule IO^5, CuO, $\frac{1}{3}$HO. Millon en fait un triiodate dont la composition est $IO^5(3\,CuO)$, $2\,IO^5\,HO$, en admettant que 3 molécules d'oxyde de cuivre peuvent se superposer pour donner un oxyde bien différent de CuO (1). »

(1) MILLON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 424.

La poudre olivâtre que l'on obtient dans ces circonstances, mise en contact, à chaud, avec un peu d'acide azotique ou d'acide sulfurique étendu, se décolore en laissant une poudre bleu clair analogue à celle que l'acide iodique précipite d'un sel de cuivre. La liqueur devient bleue par suite de la formation de nitrate ou de sulfate de cuivre. On n'a donc pas, comme le prétend Millon, une troisième forme de l'iodate de cuivre, mais un mélange d'iodate et d'oxyde.

« Enfin, quand on chauffe l'oxyde de cuivre pendant plusieurs heures au rouge et qu'on le met pendant quelques instants en contact avec l'acide iodique, il ne change pas d'aspect, mais se transforme entièrement en un quatrième iodate qui perd 0,70 de son poids d'oxygène et d'iode sous l'influence de la chaleur ; il ne devient anhydre qu'entre 270° et 280° ; il a pour formule $IO^5(6CuO), 2IO^5HO$; c'est encore un triiodate dans lequel figure un nouvel oxyde, formé cette fois par la superposition de 6 équivalents de l'oxyde CuO [1]. »

L'oxyde de cuivre calciné, mis en contact avec un grand excès d'acide iodique concentré à froid, n'est pas attaqué après un séjour de plusieurs heures dans ce liquide. Il ne s'y dissout que lentement et par une ébullition prolongée, en donnant la poudre bleue d'iodate de cuivre anhydre.

L'interprétation que donne Millon de la composition des sels qu'il décrit comme des triiodates ayant pour bases les groupements (3 CuO) et (6 CuO) ne serait, en aucun cas, suffisante, la formule des triiodates étant $3IO^5MO, 2HO$, et non pas, comme ce chimiste l'admet, $3IO^5MO, HO$.

« L'ammoniaque dissout facilement l'iodate de cuivre.

» Une dissolution saturée, pendant qu'elle est bouillante, donne, en se refroidissant, des prismes bleu d'azur, et

---

(1) MILLON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 424.

l'alcool, ajouté à la liqueur, précipite ce même sel en poudre cristalline; sa formule est $CuO, IO^5, 2 AzH^3, 3 HO$; la chaleur le décompose en azote, eau, oxygène et iode (¹). »

Une dissolution concentrée d'ammoniaque dissout l'iodate de cuivre avec dégagement de chaleur et se colore en bleu très foncé; la dissolution saturée d'ammoniaque peut, en s'échauffant, dissoudre une quantité considérable d'iodate et donne, au bout de quelques jours, des cristaux abondants, bleu foncé, qui affectent la forme d'un prisme rhomboïdal, coupé, suivant les arêtes obtuses, par une troncature droite, et terminé par des biseaux dus à des facettes placées sur les angles aigus de la base et inclinées également sur les faces. Ces cristaux, solubles dans l'eau, se décomposent sous l'influence de la chaleur, sans détoner; leur composition est représentée par la formule $IO^5, CuO, 4 AzH^4O$, que l'on a déduite des nombres suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Iodate de cuivre...	66,01	66,48	66,47
Ammoniaque......	33,52	33,41	33,43
	99,53	99,89	100,00

Le même sel se produit encore quand on ajoute un iodate alcalin à une dissolution fortement ammoniacale de nitrate de cuivre. La liqueur, lentement évaporée, donne des cristaux bleus présentant la composition précédente; les composés, décrits plus haut, de l'ammoniaque avec les iodates de cadmium et de zinc peuvent également cristalliser dans des circonstances analogues.

Lorsqu'on abandonne à l'évaporation lente, entre 15° et 20°, une dissolution non saturée d'iodate de cuivre dans l'ammoniaque, on obtient d'abord une petite quantité de sel $IO^5, CuO, 4 AzH^4O$; mais bientôt les cristaux qui se

(¹) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 569.

produisent sont bleu pâle, striés et présentent la forme de prismes, terminés par des pyramides à quatre faces, accolés les uns aux autres. La chaleur les décompose avec une légère détonation, en laissant un résidu d'oxyde de cuivre; ils sont insolubles dans l'eau, et correspondent, par leur composition, aux sels analogues de zinc et de cadmium. Leur formule, IO^5, CuO, AzH^4O, s'accorde avec les nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé.
Iodate de cuivre	88,85	88,85
Ammoniaque	11,01	11,15
	99,86	100,00

Enfin le gaz ammoniac peut se combiner à l'iodate de cuivre, qui l'absorbe en se colorant en bleu foncé et dégageant de la chaleur. Quand la matière cesse de varier de poids, sa composition est représentée par les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Iodate de cuivre	85,88	85,89
Gaz ammoniac	14,09	14,11
	99,97	100,00

Ces résultats conduisent à la formule $IO^5, CuO, 2AzH^3$.

IODATE D'ARGENT.

« C'est, d'après Rammelsberg ([1]), un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, qui le dépose anhydre en petits prismes rectangulaires, brillants, dont la formule est AgO, IO^5. » « La chaleur le décompose en oxygène et iodure d'argent; il est à peine soluble dans l'acide azotique ([2]). » « L'acide sulfureux, ajouté à la dissolution ammoniacale, en précipite de l'iodure d'argent ([3]). »

([1]) RAMMELSBERG, *Annales de Poggendorff*, t. XLIV, p. 572.
([2]) BENCKISER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XVII, p. 255.
([3]) GAY-LUSSAC, *Annalen der Physik* von L.-W. Gilbert, t. XLIX, p. 255.

L'iodate d'argent peut cristalliser quand on mélange, en présence d'un grand excès d'acide azotique, deux dissolutions, extrêmement étendues et bouillantes, l'une de nitrate d'argent, l'autre d'un iodate alcalin; on obtient, par le refroidissement de la liqueur, dans l'obscurité, de belles aiguilles blanches, brillantes, longues quelquefois de 1^{cm} et très fines, que la lumière altère rapidement, et qui se décomposent, sous l'influence de la chaleur, en oxygène et iodure d'argent. Ces aiguilles sont de l'iodate d'argent anhydre, dont la formule est IO^5, AgO, et dont la composition est représentée par les nombres qui suivent :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Acide iodique.....	58,98	59,02	59,00
Oxyde d'argent...	40,99	41,02	41,00
	99,97	100,04	100,00

L'iodate d'argent, précipité à froid, est légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide phosphorique et bouillante. Il se dépose, par refroidissement, en cristaux très petits.

Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sur de l'iodate d'argent, il est lentement absorbé, sans que la matière change d'aspect, ni s'échauffe d'une manière sensible. Quand l'absorption cesse, l'iodate d'argent s'est transformé en un composé dont la formule est $IO^5, AgO, 2AzH^3$, et qui répond aux nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Iodate d'argent.............	89,37	89,27
Gaz ammoniac.............	10,62	10,73
	99,99	100,00

L'iodate d'argent se dissout dans l'ammoniaque avec dégagement de chaleur et donne une liqueur qui, abandonnée à la température de 15° à 20°, perd peu à peu son ammoniaque et dépose de beaux cristaux d'iodate d'argent

anhydre, que M. Marignac a décrits comme dérivant d'un prisme oblique symétrique ([1]).

Lorsqu'on emploie, au contraire, une dissolution concentrée d'ammoniaque et qu'on opère dans un vase fermé en présence d'un excès d'iodate d'argent, celui-ci cristallise peu à peu, et l'on obtient des cristaux prismatiques aplatis, transparents, très solubles dans l'eau froide et qui s'effleurissent rapidement à l'air. La chaleur les décompose en donnant de l'iodure d'argent. Leur composition correspond aux nombres qui suivent :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Iodate d'argent....	87,35	87,66	87,88
Ammoniaque......	12,45	12,19	12,12
	99,80	99,85	100,00

Ces résultats conduisent à la formule

$$2(IO^5AgO), 3AzH^4O.$$

IODATES FORMÉS PAR L'UNION DE L'ACIDE IODIQUE AVEC LES BASES ORGANIQUES.

L'acide iodique peut, malgré ses propriétés oxydantes, se combiner facilement avec beaucoup de bases organiques et donner des sels bien définis que l'on peut obtenir à l'aide de deux procédés principaux. Le premier consiste à saturer directement les bases par l'acide; le second, à opérer une double décomposition entre l'iodate d'ammoniaque et le chlorure de la base que l'on veut combiner à l'acide iodique; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque qui, ordinairement plus soluble dans l'eau que l'iodate qui prend naissance, reste dans les eaux mères pendant que celui-ci cristallise. Il faut toutefois, dans ces opérations,

([1]) Marignac, *Annales des Mines*, 5e série, t. IX, p. 1.

éviter l'élévation de la température quand on emploie une base facilement oxydable, sinon les liqueurs se colorent, et l'on n'obtient que des produits altérés et impurs. Tous les iodates décrits ci-dessous ont été préparés par l'un ou l'autre de ces procédés.

IODATE DE MÉTHYLAMINE.

Si l'on sature de l'acide iodique par de la méthylamine en excès, puis que l'on concentre fortement la liqueur en la faisant bouillir, l'excès de base se volatilise, et, par refroidissement, il se dépose de beaux cristaux transparents, brillants, que l'on purifie facilement de leur eau mère sur une plaque de porcelaine poreuse, et qui contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
Méthylamine	15,01	14,97
Acide iodique	80,60	80,67
Eau	4,39	4,36
	100,00	100,00

composition qui correspond à la formule

$$IO^5, C^2H^2(AzH^3), HO.$$

Lorsque, à une dissolution de cet iodate, on ajoute une quantité d'acide iodique égale à celle qu'elle renferme déjà, on obtient un sel tout à fait analogue au biiodate d'ammoniaque ; il est bien moins soluble à l'ébullition que l'iodate neutre d'éthylamine, et il se dépose d'une liqueur chaude en très beaux cristaux, très brillants et très nets ; la composition est bien celle du biiodate

$$2IO^5, C^2H^2(AzH^3), 2HO;$$

ils contiennent en effet :

	Trouvé.	Calculé.
Méthylamine	8,01	8,09
Acide iodique	87,25	87,20
Eau	4,74	4,71
	100,00	100,00

IODATE D'ÉTHYLAMINE.

Lorsqu'on ajoute un léger excès d'une dissolution d'éthylamine à de l'acide iodique, on obtient une liqueur qui, après concentration, cristallise très difficilement et se dessèche en croûtes cristallines; mais une dissolution saturée vers 40° dépose, en se refroidissant, de longues aiguilles incolores, soyeuses, extrêmement solubles dans l'eau, et que l'on peut dessécher sur une plaque de porcelaine en opérant dans l'air sec; elles sont constituées par l'iodate neutre

$$IO^5, C^4H^4(AzH^3), HO,$$

et contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
Ethylamine	20,29	20,36
Acide iodique............	75,57	75,56
Eau.....................	4,14	4,08
	100,00	100,00

Le biiodate est aussi très déliquescent et peut d'ailleurs être obtenu comme celui de méthylamine.

IODATE D'ANILINE.

Quand on verse un excès de chlorhydrate d'aniline dans une solution froide et presque saturée d'iodate d'ammoniaque, on voit se former, au bout de quelques instants, de très belles paillettes blanches et nacrées qui s'assemblent en groupes étoilés et finissent par envahir toute la liqueur. Lavées avec un peu d'eau froide et séchées sur de la porcelaine, elles donnent une belle matière cristallisée qui est l'iodate neutre

$$IO^5, C^{12}H^7Az, HO$$

et qui renferme :

	Trouvé.	Calculé.
Aniline..................	34,62	34,57
Acide iodique............	62,c5	62,08
Eau.....................	3,33	3,35
	100,00	100,00

Cette combinaison est peu stable ; elle se colore au bout de quelque temps sous l'influence de la lumière et devient noire à la surface, tout en demeurant très brillante ; l'altération se propage peu à peu à l'intérieur des cristaux ; cependant on peut les conserver quelque temps incolores en opérant à l'abri de la lumière et à température peu élevée. Cette matière, chauffée graduellement, ne paraît subir d'abord aucune modification, mais elle détone tout d'un coup au-dessous du rouge, en dégageant d'épaisses fumées d'iode et ne laissant qu'un faible résidu ; la détonation serait très violente si l'on opérait sur une quantité un peu notable de matière.

Quand on remplace l'iodate neutre d'ammoniaque par du biiodate, l'altération est immédiate et la liqueur devient violette au bout de peu de temps ; il se forme des dérivés colorés de l'aniline, mais pas de sel cristallisé.

IODATE DE TOLUIDINE.

Un mélange de deux dissolutions chaudes, l'une d'iodate neutre d'ammoniaque, l'autre de chlorhydrate de paratoluidine en excès, donne presque immédiatement de belles lames cristallisées qu'on sépare du liquide chaud ; car celui-ci, en se refroidissant, se prend en une masse feutrée d'aiguilles très difficiles à purifier. Les lamelles, séchées sur de la porcelaine poreuse, sont transparentes, brillantes, légèrement colorées en brun ; quand on les chauffe un peu, elles détonent brusquement en émettant des vapeurs violettes et recouvrant les parois de la capsule dans laquelle se fait l'expérience d'un enduit noir charbonneux. Ces cristaux renferment :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	52,00	52,35
Toluidine................	33,33	33,54
Eau......................	14,66	14,11
	99,99	100,00

ils correspondent, par conséquent, à la formule

$$IO^5, C^{14}H^9Az, 5HO.$$

IODATE DE XYLIDINE.

L'altération est rapide quand on substitue à l'aniline et à la toluidine la *xylidine*. Si, par exemple, on mélange deux dissolutions froides, l'une d'iodate neutre d'ammoniaque, l'autre d'azotate d'α-métaxylidine, on n'observe rien au premier instant; mais le mélange ne tarde pas à se colorer en violet clair, qui se fonce peu à peu jusqu'à devenir lie de vin au bout de quelques heures; en même temps, il se dépose des houppes cristallines d'iodate, mais elles sont toujours plus ou moins colorées, et par conséquent altérées.

IODATE DE ROSANILINE.

Lorsqu'on ajoute une dissolution chaude d'iodate d'ammoniaque à une également chaude de chlorhydrate de rosaniline, on n'observe rien tout d'abord; mais si on laisse la liqueur se refroidir peu à peu, quand elle n'est plus que tiède, on voit se déposer de beaux cristaux brillants contre les parois du vase qui la contient; ces cristaux augmentent peu à peu en nombre, mais ils demeurent petits; on les sépare par filtration au bout de quarante-huit heures; la teinte rouge de la liqueur mère s'est alors affaiblie beaucoup, et elle ne donne que peu de cristaux quand on l'évapore dans le vide.

Les cristaux, ainsi isolés, sont très brillants, d'un beau vert d'herbe, et ils contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	34,00	34,36
Rosaniline...............	62,00	61,93
Eau......................	4,00	3,71
	100,00	100,00

ce qui conduit à leur attribuer la formule

$$IO^5, C^{40}H^{19}Az^3, 9HO.$$

IODATE DE PYRIDINE.

On obtient cet iodate cristallisé en ajoutant un excès de pyridine à une solution d'acide iodique, puis évaporant la liqueur dans le vide au-dessus d'acide sulfurique; la pyridine en excès se dégage et est retenue par l'acide sulfurique; la liqueur, en s'évaporant doucement, se sursature le plus souvent et alors cristallise en masse rayonnée, formée par de petites aiguilles soyeuses groupées entre elles, et qu'il est facile de dessécher sur une plaque de porcelaine; ces aiguilles fondent d'abord quand on les chauffe, puis elles bouillonnent, brunissent, se boursouflent et finalement dégagent de l'iode en se décomposant; elles renferment :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	55,66	55,85
Pyridine	39,33	39,63
Eau	5,01	4,52
	100,00	100,00

nombres qui correspondent à la formule

$$2IO^5, 3(C^{10}H^5Az), 3HO.$$

Les cristaux perdent d'abord de l'eau quand on les chauffe, puis de la pyridine, de manière à prendre la composition du sel neutre $IO^5, C^{10}H^5Az$; ce n'est qu'alors qu'ils se détruisent en laissant échapper des vapeurs d'iode.

IODATE DE QUININE.

Il ne se forme aucun précipité quand on mélange deux solutions étendues bouillantes, l'une d'iodate d'ammoniaque, l'autre de chlorhydrate de quinine; mais si l'on concentre fortement la liqueur par l'ébullition, elle devient légèrement jaune et, quand elle est froide, il se forme, à sa

surface d'abord, de belles houppes d'un blanc éclatant, constituées par de fines aiguilles groupées autour de plusieurs centres. Ces cristaux ne tardent pas à envahir toute la liqueur; on les sèche sur du papier à filtre; ils contiennent alors :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	33,00	33,40
Quinine	64,66	64,80
Eau	2,34	1,80
	100,00	100,00

c'est-à-dire qu'ils constituent l'iodate

$$IO^5, C^{40}H^{24}Az^2O^4, HO.$$

Les cristaux sont solubles dans l'alcool, se colorent quand on les chauffe, puis se décomposent.

IODATE DE CINCHONINE.

On l'obtient directement en saturant une dissolution étendue et chaude d'acide iodique par des cristaux de cinchonine en excès; la liqueur filtrée dépose, en se refroidissant, de belles aiguilles blanches et fines d'iodate neutre $IO^5, C^{38}H^{22}Az^3O^2, 7HO$; elles contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique	32,00	31,86
Cinchonine	56,33	56,10
Eau	11,67	12,04
	100,00	100,00

Les cristaux, d'un blanc éclatant très brillant, ne se modifient pas quand on les chauffe doucement; mais, dès qu'on élève un peu plus la température, ils jaunissent en perdant de l'eau, et ensuite ils se décomposent.

On n'obtient pas de cristaux quand on mélange des solutions bouillantes d'iodate d'ammoniaque et de chlorhydrate de cinchonine, ni quand on refroidit la liqueur; il

faut, au préalable, la concentrer beaucoup, et l'on obtient alors de belles aiguilles transparentes, aplaties, réunies en houppes brillantes ; mais ces cristaux ne sont pas purs, ils retiennent une certaine quantité d'iodate d'ammoniaque, lors même qu'on a opéré en présence d'un excès de chlorhydrate de cinchonine.

IODATE DE MORPHINE.

Un mélange de deux solutions tièdes d'iodate d'ammoniaque et de chlorhydrate de morphine se colore en rouge au bout de quelques instants ; il se dépose une poudre cristalline que l'on sépare par filtration, et il reste une liqueur rouge qui, évaporée dans le vide, dépose de très petits cristaux jaune orangé d'iodate de morphine, qui sont toujours colorés et, par suite, partiellement décomposés.

IODATE DE STRYCHNINE.

On l'obtient facilement, comme celui de cinchonine, en saturant à chaud une dissolution étendue d'acide iodique par des cristaux de strychnine. La liqueur se colore rapidement en rouge vineux et elle dépose, en se refroidissant, de belles aiguilles blanches faciles à sécher sur de la porcelaine dégourdie ; leur composition

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	26,61	26,63
Strychnine...............	53,50	53,27
Eau......................	19,89	20,10
	100,00	100,00

correspond à la formule $IO^5, C^{42}H^{22}Az^2O^4, 14HO$.

L'eau mère, évaporée dans le vide, dépose de petits mamelons constitués par des aiguilles courtes, groupées autour d'un centre et qui renferment 18 HO au lieu de 14.

Ces cristaux se décomposent en fusant, quand on les

chauffe doucement; il se dégage des fumées d'iode et il reste un résidu charbonneux.

Le mélange de deux dissolutions étendues et bouillantes d'iodate d'ammoniaque et de chlorhydrate de strychnine, pris à équivalents égaux, ne donne lieu à aucun dépôt par le refroidissement. La liqueur se colore faiblement en rouge quand on la concentre à chaud, et, quand elle est refroidie, elle dépose, au bout de quelques heures, à sa surface, de belles aiguilles minces, fines, brillantes et transparentes, qui se groupent en houppes étoilées et qui sont de l'iodate neutre de strychnine; la liqueur mère, réduite par concentration au tiers de son volume, dépose des cristaux plus gros que les précédents, mais fréquemment mêlés avec une petite quantité d'iodate d'ammoniaque; on évite ce mélange en opérant en présence d'un excès de chlorhydrate de strychnine. Ces cristaux s'effleurissent, en perdant leur transparence et devenant blanc mat, quand on les chauffe légèrement; ils se décomposent ensuite, comme on l'a dit précédemment.

IODATE D'URÉE.

On le prépare facilement en mélangeant des solutions concentrées froides renfermant équivalents égaux d'urée et d'acide iodique, et concentrant la liqueur à froid; au bout de quelques jours, on voit apparaître des paillettes nacrées, blanches, brillantes, qui vont en s'accroissant peu à peu et que l'on purifie aisément de leur eau mère en les séchant sur de la porcelaine poreuse; ces paillettes sont le sel neutre

$$IO^5, C^2H^4Az^2O^2, 2HO;$$

elles contiennent en effet :

	Trouvé.	Calculé.
Acide iodique............	68,05	68,16
Urée.....................	24,60	24,49
Eau......................	7,39	7,45
	100,00	100,00

Ces cristaux fondent très facilement quand on les chauffe, puis ils perdent de l'eau, se boursouflent et se décomposent.

On voit, par ces quelques exemples, que les alcaloïdes, aussi bien que les oxydes métalliques, peuvent donner, avec l'acide iodique, des sels bien définis et cristallisés.

OBSERVATIONS FAITES, AU SOMMET DU MONT VENTOUX, SUR L'INTENSITÉ CALORIFIQUE DE LA RADIATION SOLAIRE;

Par MM. A. CROVA et HOUDAILLE.

Nous nous sommes proposé de chercher si l'intensité calorifique de la radiation solaire subit à une grande altitude des variations diverses analogues à celles qui ont été constatées à Montpellier, dans le voisinage du niveau de la mer ([1]), et si, par des observations enregistrées d'une manière continue à cette altitude, il serait possible d'obtenir une détermination de la constante solaire plus approchée de sa valeur exacte; enfin, il était intéressant de chercher ce que devient la valeur de l'absorption atmosphérique lorsqu'on s'élève au-dessus du niveau des couches inférieures.

C'est dans ce but que nous avons fait usage de la méthode d'enregistrement continu de l'intensité calorifique de la radiation solaire simultanément à Montpellier et au sommet du mont Ventoux ([2]).

L'observateur, placé au niveau de la mer, est plongé dans une véritable vase atmosphérique encombrée de vapeur d'eau et de poussières qui diminuent localement la

---

([1]) A. Crova, *Sur l'enregistrement de l'intensité calorifique de la radiation solaire* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 541).

([2]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 35.

transparence de l'air d'une manière variable avec les diverses heures de la journée, les diverses époques de l'année et les circonstances atmosphériques; de là des variations continuelles du flux calorifique reçu, et la difficulté de mettre en évidence celles qui seraient dues à des causes générales ou même cosmiques.

Les courants atmosphériques de directions inverses, que l'on observe à de grandes altitudes, produisent à leur point de contact, par suite de la présence de masses d'air, de températures et d'états hygrométriques différents, des condensations nuageuses souvent invisibles à l'œil, mais que la photographie, le polarimètre et le cyanomètre s'accordent à constater; il en résulte, par suite de la réflexion et de la diffusion de la radiation solaire à la surface de ces couches, une diminution de l'intensité calorifique, un affaiblissement du degré de polarisation de la lumière diffusée par le ciel, et une altération de sa teinte bleue qui vire au blanc bleuâtre, en même temps que l'intensité de cette même lumière augmente.

Lorsqu'on s'élève à des altitudes croissantes, ces causes de perturbation s'affaiblissent, sans disparaître, et nous verrons que l'on obtient des courbes diurnes de l'intensité de la radiation qui affectent un caractère plus accentué de symétrie de part et d'autre de l'ordonnée de midi; les fluctuations irrégulières s'atténuent, et l'intensité absolue augmente. Les courbes se calculent avec plus de facilité et de précision, et la constante solaire est plus forte; ces caractères sont d'autant plus accentués que la température est plus basse, l'altitude plus grande et l'air moins humide et mieux brassé par un vent froid et sec.

Le choix d'une grande altitude n'est pas la seule considération qui doive guider le physicien; la nature et la configuration du sol, ainsi que la possibilité de faire des observations de longue durée, sont aussi de la plus haute importance.

Le sol devra être peu absorbant, autant que possible rocheux et raviné, afin de permettre l'écoulement rapide des eaux; il est essentiel d'éviter le voisinage de vallées profondes, véritables réceptacles d'humidité; dès que le Soleil s'est élevé à une hauteur assez grande pour que ses rayons puissent y plonger, les courants de convection produits par l'échauffement du sol soulèvent irrégulièrement les masses d'air froid et saturé d'humidité qui en occupaient le fond, et donnent lieu à des perturbations qui altèrent la forme d'abord régulière de la courbe solaire; un plateau élevé présenterait moins d'inconvénients, mais ne les supprimerait pas.

Théoriquement, la station d'observation devrait se trouver au sommet d'un pic très élevé, étroit à la base, situé au milieu d'une vaste plaine éloignée de tout massif montagneux, dont l'altitude devrait être plus grande que celle du niveau supérieur des cumulus; enfin, elle devrait être aménagée en vue d'observations prolongées.

Après avoir étudié les conditions des principales stations d'altitude que nous pouvions choisir, après avoir fait faire des observations préliminaires sur certains points très élevés que nous croyions pouvoir utiliser, nous nous sommes arrêtés à la station du mont Ventoux qui, malgré l'inconvénient d'un altitude relativement faible (1907^{m}), réunit un ensemble de conditions très favorables et se prête à des observations prolongées.

Le mont Ventoux fait partie d'un ensemble de montagnes détachées les unes des autres, et séparées du massif central des Alpes; il domine toutes les chaînes voisines et constitue un massif isolé dont le versant septentrional, très abrupt, présente des escarpements inaccessibles de près de 1500^{m} ([1]).

([1]) *Le mont Ventoux*, Note de MM. Bouvier, Giraud et Pamard, membres de la Commission météorologique de Vaucluse; 1879.

Constitué par du calcaire néocomien fissuré dans tous les sens, le sommet du mont Ventoux ressemble à une vaste accumulation de cailloux brisés, sur lesquels la végétation est rare; les pluies n'y séjournent pas et s'écoulent rapidement dans un bassin souterrain qui alimente la fontaine de Vaucluse; le sol s'y dessèche rapidement et les vents violents du Nord qui balayent la vallée du Rhône contribuent beaucoup à sa sécheresse.

Enfin, l'installation au sommet même de la montagne d'un observatoire fondé par M. Bouvier, ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, et M. le Dr Pamard, député de Vaucluse, sous les auspices de la Commission météorologique de Vaucluse, permet d'y faire des observations prolongées; une route carrossable de 22^{km} se développe sur le versant sud de la montagne et relie l'observatoire au village de Bedoin, situé à 9840^{m} du sommet, à une altitude inférieure de 1600^{m} à celle du pic.

M. Bouvier a bien voulu mettre à notre disposition les locaux qui devaient servir à nos travaux et nous donner toutes les facilités nécessaires pour le transport du matériel et notre installation; nous sommes heureux de l'en remercier ici. L'Association française pour l'avancement des Sciences nous a donné les ressources nécessaires pour l'acquisition d'un matériel coûteux et pour son installation; qu'elle reçoive ici l'expression de notre gratitude.

APPAREILS ET MÉTHODES D'OBSERVATION.

Les observations actinométriques isolées ont été faites au moyen de deux actinomètres étalonnés en calories et de deux pyrhéliomètres à boîte d'acier remplis de mercure (1); les observations continues, au moyen de l'actinomètre enregistreur décrit dans un Mémoire précédent (2).

---

(1) A. Crova, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 443, et 5e série, t. XIX, p. 167.

(2) A. Crova, *Ibid.*, 6e série, t. XIV, p. 121.

Les méthodes de réduction et de calcul ont été identiques à celles qui ont été précédemment employées pour les observations faites à Montpellier [1]; le calcul des épaisseurs atmosphériques a été fait au moyen de la formule de Laplace en fonction de la latitude du mont Ventoux ($44^{\circ}10'23''$), et les masses atmosphériques ont été multipliées par $\frac{H}{760}$ pour les ramener à l'unité de masse comptée verticalement à partir du niveau de la mer.

Enfin, des séries d'observations conjuguées ont été faites au sommet du Ventoux et au village de Bedoin : la faible distance horizontale de deux stations d'altitudes très différentes était favorable à ces comparaisons; l'observateur du pic pouvait voir, à l'aide d'une lunette, l'observateur de Bedoin et assurer, au moyen de signaux, la simultanéité des observations.

Mais, avant de procéder aux observations, il était essentiel de comparer la marche des deux actinographes de Montpellier et du Ventoux, et de s'assurer que, malgré les différences de construction et de sensibilité, ils étaient comparables; dans ce but, nous les avons installés côte à côte sur le même toit, au-dessus de la chambre noire des deux enregistreurs; ceux-ci marchaient indépendamment l'un de l'autre, et les deux galvanomètres étaient sans action l'un sur l'autre, à cause de la double enveloppe de tôle dont chacun d'eux était entouré.

L'examen des deux courbes tracées simultanément nous permit de constater leur identité absolue, avec les mêmes accidents dus aux oscillations de la chaleur solaire : c'était déjà un point important; mais, dans l'impossibilité où nous étions de donner la même amplitude aux déviations correspondant à une calorie, dans les deux appareils fonctionnant à Montpellier et au Ventoux, nous jugeâmes utile

---

(1) A. Crova. *Ibid.*, 6e série, t. XIV, p. 541.

de faire tracer les deux courbes avec des amplitudes très différentes.

L'élongation correspondant à une calorie étant 70^{mm} dans l'un, nous modifiâmes le champ magnétique de l'enceinte du galvanomètre de l'autre, de manière à représenter une calorie par une élongation de 210^{mm}, c'est-à-dire à lui donner une sensibilité triple.

Dix courbes furent tracées simultanément dans ces nouvelles conditions, et leur comparaison révéla exactement les mêmes variations simultanées dans les deux courbes, à une échelle triple dans les seconds, l'échelle des abscisses n'ayant pas changé ; la comparaison était même à l'avantage des seconds, en ce sens que bien des variations, que la faiblesse de l'échelle de la première courbe ne permettait pas d'y constater, étaient visibles dans la seconde, avec une richesse de détails qui n'était pas apparente dans la première.

Nous pouvions donc compter sur la comparabilité des deux instruments; mais, un vent d'une violence exceptionnelle s'étant fait sentir pendant ces essais, nous fûmes conduits à craindre que l'appareil, fortement secoué à Montpellier, ne fût détruit au Ventoux par des vents de 30^{m} à 35^{m} par seconde que nous y avons souvent observés. Nous adoptâmes alors la disposition suivante qui, essayée à Montpellier, a fonctionné au Ventoux du premier au dernier jour, sans que l'appareil ait été un seul instant déréglé; et cependant la violence extraordinaire du vent nous faisait craindre pour l'appareil laissé à découvert le jour et même la nuit; au lever du Soleil, nous voyions le premier rayon solaire tomber dans l'axe de l'actinomètre et y rester centré. L'actinomètre fut rendu indépendant de l'enregistreur, fixé sur un mouvement d'horlogerie monté équatorialement, bien réglé sur celui de l'enregistreur, et renfermé dans une solide enveloppe en tôle galvanisée qui ne laissait libres que l'actinomètre et le cadran équatorial.

Au sommet du Ventoux, nous fixâmes solidement l'appareil sur le sol à 25^{m} de distance de l'observatoire, au bord d'un talus escarpé, au moyen de crampons cimentés dans la pierre ; un double câble de haute conductibilité ($0^{ohm},17$ de résistance totale) et d'isolement supérieur constituait une ligne souterraine reliant l'actinomètre au galvanomètre ($r = 0^{ohm},935$) placé dans la chambre noire de l'enregistreur. Cette disposition nous donna d'excellents résultats et assura un fonctionnement absolument régulier de l'appareil, malgré les circonstances atmosphériques exceptionnellement rigoureuses auxquelles il fut exposé.

Le temps solaire vrai était donné au moyen d'un chronomètre solaire de Fléchet.

Quoique l'été de 1888 ait été exceptionnellement froid et pluvieux, nous avons pu obtenir, du 29 juillet au 12 septembre, trente courbes enregistrées, dont sept ont été assez régulières pour pouvoir être calculées.

La distance de Montpellier au Ventoux (129^{km}) ne pouvant autoriser des comparaisons exactes, nous avons cependant obtenu de notre enregistreur de Montpellier, pendant la même période, vingt-neuf courbes dont la comparaison avec celles du Ventoux présente quelque intérêt ; l'appareil de Montpellier était sous la direction de MM. Mazade et Roussel ; les observations météorologiques ont été faites, au sommet du Ventoux, par M. Blanc ; à Montpellier, par M. Duffours ; nous sommes heureux de les remercier ici de leur concours dévoué.

La polarisation de la lumière diffusée par le ciel est un élément important de l'absorption atmosphérique ; par un ciel très pur, le plan de polarisation de la lumière diffusée passe par le point du ciel considéré et le centre du Soleil, et la proportion de lumière polarisée augmente à partir de la direction du Soleil jusqu'à un angle de 90°, où elle atteint sa valeur maxima. La lumière blanche, diffusée par

les nuages, au contraire, n'est pas polarisée; on conçoit donc que les légères couches opalines de condensation produites, soit par la migration diurne de la vapeur d'eau, soit au contact de deux courants atmosphériques de température et d'humidité différentes, aient pour effet de diminuer la polarisation atmosphérique; nous savons que ces couches nuageuses, très minces, le plus souvent invisibles à l'œil, et que la photographie instantanée du ciel montre quelquefois, exercent sur la radiation solaire une absorption et une diffusion qui en diminuent l'intensité, même par un ciel pur en apparence, mais d'un bleu plus ou moins pâle. Il existe donc une relation entre la polarisation atmosphérique et l'intensité des radiations solaires qui arrivent à la surface du sol, et c'est cette relation que nous nous sommes proposé de chercher.

Pour des études préliminaires, et dans un but de simplification, nous nous sommes bornés à déterminer le degré de palarisation de la lumière du ciel diffusée par un point situé dans le vertical du Soleil à 90° de sa direction; les résultats ne sont pas, il est vrai, rigoureusement comparables, les masses atmosphériques évaluées dans cette direction variant avec la hauteur du Soleil; mais pour une première approximation, nous nous sommes bornés à cette détermination, une étude complète exigeant des appareils et des méthodes trop compliqués. Nous nous sommes servis du photopolarimètre de M. Cornu [1].

La lumière reçue sur une ouverture carrée est dédoublée par un prisme de Wollaston placé à une distance suffisante pour établir le contact des deux images; un nicol analyseur, mobile sur un cercle gradué, permet de les amener à l'égalité d'intensité; en faisant deux observations dans deux plans parallèles et perpendiculaires au plan de

---

[1] *Sur un photopolarimètre* (Association française pour l'avancement des Sciences. Volume du Congrès de la Rochelle, p. 253; 1882).

Fig. 1.

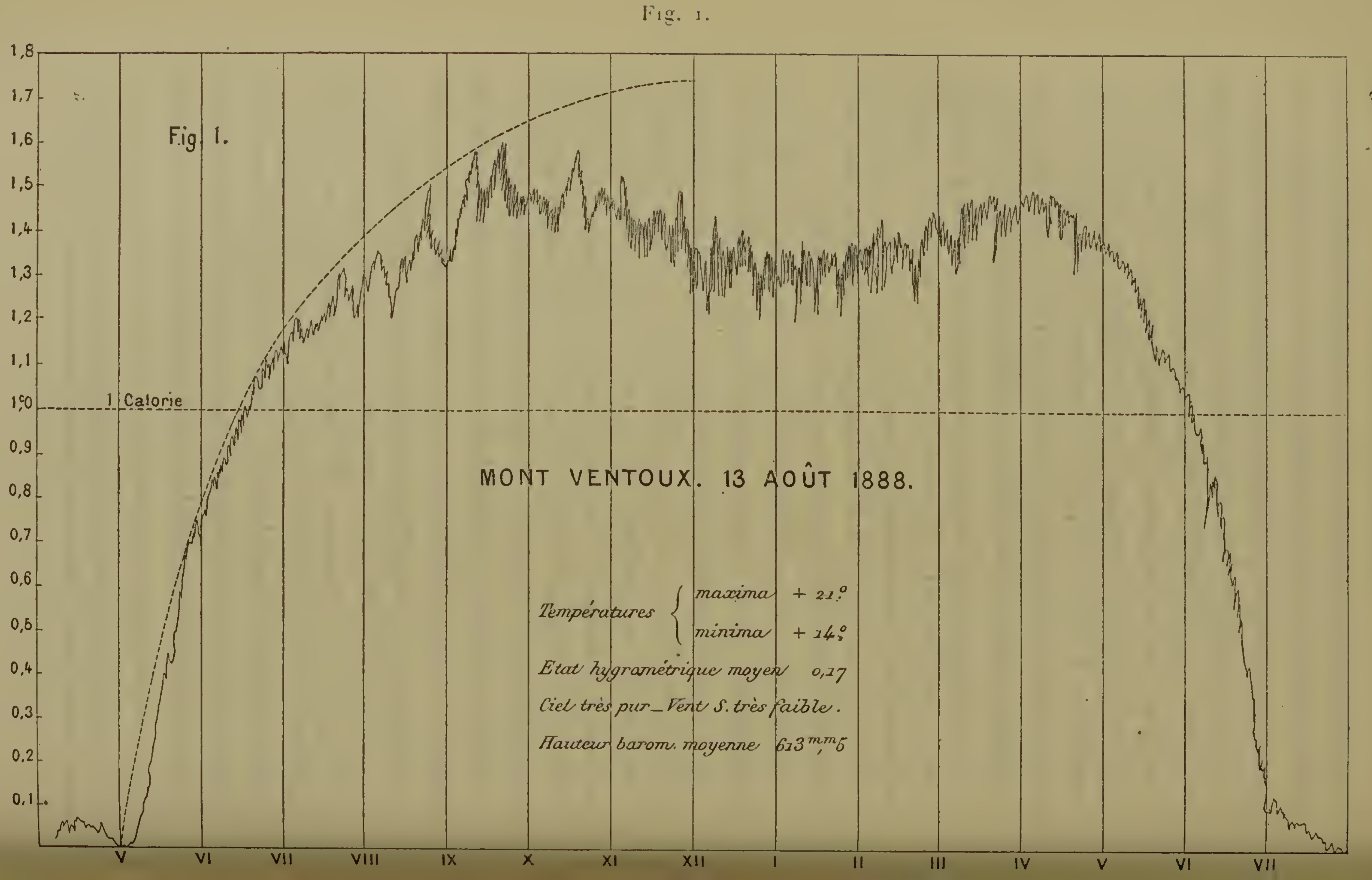
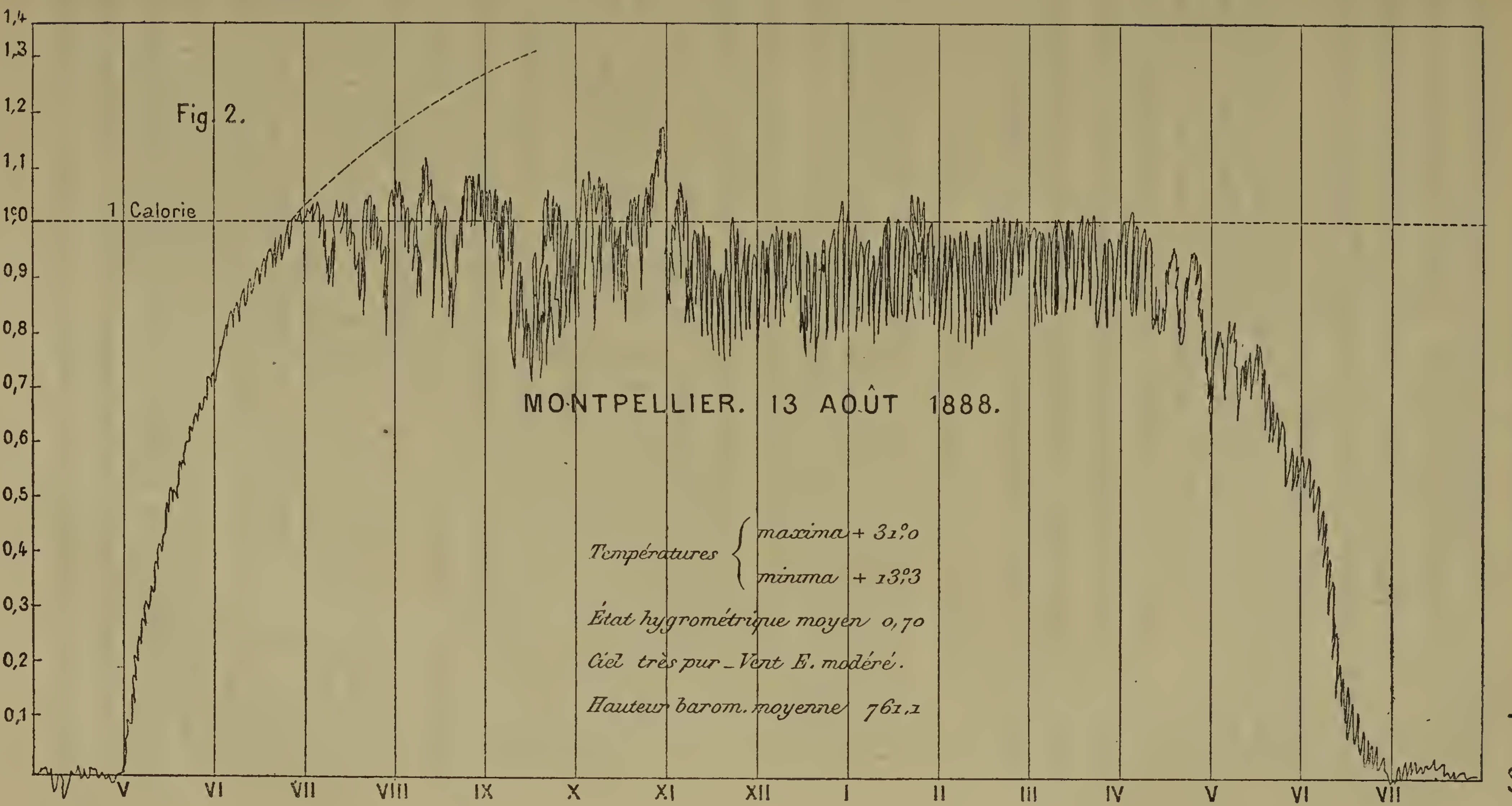

Fig. 1.
1,8 1,7 1,6 1,5 1,4 1,3 1,2 1,1 1,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1
1 Calorie
MONT VENTOUX. 13 AOÛT 1888.
Températures { maxima + 21°,0 / minima + 14°,0
Etat hygrométrique moyen 0,17
Ciel très pur _ Vent S. très faible.
Hauteur barom. moyenne 613mm,5
V VI VII VIII IX X XI XII I II III IV V VI VII

Fig. 2.


Fig. 2.
MONTPELLIER. 13 AOÛT 1888.
Températures maxima + 31°,0
minima + 13°,3
État hygrométrique moyen 0,70
Ciel très pur – Vent E. modéré.
Hauteur barom. moyenne 761,1
1 Calorie
1,4 1,3 1,2 1,1 1°,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1
VI V VI VII VIII IX X XI XII I II III IV V VI VII

polarisation de la lumière analysée, le degré de polarisation, c'est-à-dire le rapport de la quantité de lumière polarisée à la lumière totale, est égal au sinus de l'angle dont on a tourné le nicol pour obtenir l'égalité d'intensité dans les deux positions successives.

Enfin, l'étude de la composition de la lumière bleue diffusée par le ciel se relie directement, comme nous l'avons déjà dit, à l'absorption atmosphérique ; aussi avons-nous fait, toutes les fois que cela a été possible, des observations simultanées de l'intensité calorifique de la radiation solaire, du polarimètre et du bleu du ciel ; ces dernières observations seront discutées dans un travail ultérieur.

RÉSUMÉ ET DISCUSSION DES OBSERVATIONS.

Il était à présumer que les oscillations diurnes de l'intensité de la radiation solaire que nous avons constamment observées à Montpellier se manifesteraient aussi au sommet du Ventoux, mais avec des caractères différents ; il était surtout important de savoir si la dépression de midi, observée presque constamment à Montpellier, se produirait encore à 130^{km} environ de la mer, et à 1900^{m} au-dessus de son niveau. La comparaison des courbes du Ventoux et de celles de Montpellier pouvait seule permettre de résoudre la question. Nous ne pouvons donner ici toutes les courbes que nous avons obtenues ; nous nous bornerons à représenter (*fig.* 1 et 2) celles du 13 août.

Les courbes de Montpellier présentent de fortes oscillations, et la dépression de midi y est nettement visible ; dans celles du Ventoux, les oscillations sont encore bien accusées, mais sans aucun synchronisme avec celles de Montpellier, ce qui n'a pas lieu de nous surprendre, vu la grande distance qui sépare les deux stations ; enfin, l'amplitude est bien plus faible au Ventoux qu'à Montpellier.

Ce dernier résultat nous montre que les couches inférieures de l'atmosphère sont celles qui influent le plus sur

les oscillations ; c'est en effet dans leur masse que se produisent les plus rapides et les plus fortes variations de l'état météorologique, et ce sont aussi celles qui sont le plus directement sous l'action des variations de température du sol et de celles de l'état hygrométrique qui en sont la conséquence ; ces oscillations doivent décroître d'amplitude à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère, disparaître à ses limites.

La dépression de midi s'est trouvée, dans toutes les courbes du Ventoux, plus nettement accusée que dans celles de Montpellier où les oscillations de grande amplitude la masquent quelquefois ; ce résultat est important, car il prouve qu'elle est bien due à une absorption qui se produit dans les régions élevées de l'atmosphère, et qui peut être attribuée, comme nous l'avons déjà dit ([1]), à la migration diurne de la vapeur d'eau suivant la verticale ; on voit de plus que l'influence du voisinage de la mer n'est pas la cause de cette dépression. Dans un travail récemment publié ([2]), M. Savelief a constaté que « à Kiew (latitude 50° 24′ N.), les lois des variations diurnes sont les mêmes qu'à Montpellier ; c'est-à-dire que les courbes ne sont calculables, en raison de leur symétrie approchée, que pendant la saison froide de l'année ; de plus, toutes les courbes ont un minimum secondaire ou une dépression dans le voisinage de midi ; cette dépression, faible en hiver, est fortement accentuée dans les courbes d'été, qui sont généralement dissymétriques.

» Le climat de Kiew étant tout à fait continental, on voit que ces variations diurnes, et particulièrement la dépression de midi observée à Montpellier, ne sont pas dues, comme l'ont pensé quelques physiciens, à la nature

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 541.

([2]) Savelief, *Résultats des observations actinométriques faites à Kiew en* 1888-89 (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 235 ; 1890).

maritime du climat de Montpellier, mais qu'elles doivent très probablement se reproduire avec des caractères tout à fait analogues sur les divers points du globe. »

Les observations de M. Savelief confirment donc ce que celles du Ventoux nous avaient appris au sujet de la dépression de midi ; la cause de cette dépression paraît être générale, et avoir son siège à une grande hauteur ; il serait très important de faire enregistrer des courbes à des altitudes plus élevées encore, afin de savoir à quelle hauteur cette dépression cesse de se manifester ; elle doit en effet s'affaiblir à une certaine hauteur, car avant d'arriver aux limites de l'atmosphère, elle doit s'annuler.

Nous ne pouvons donner, dans ce Mémoire, la totalité des résultats que nous avons obtenus : nous nous bornerons aux résultats du calcul de 7 courbes du Ventoux, 2 de Bedoin et 8 de Montpellier.

Les calculs de la constante solaire Q et de la transmissibilité T ont été faits au moyen des formules

$$y = \frac{Q}{(1+x)^p}, \qquad T = e^{-\frac{p}{1+x}}, \qquad T_0 = e^{-p},$$

dans lesquelles y est l'intensité calorifique correspondant à l'épaisseur ou masse atmosphérique traversée x ; T la transmissibilité correspondant à cette épaisseur x ; T_0 la transmissibilité initiale pour $x = 0$.

Observations du Ventoux déduites des courbes enregistrées.

Dates.	Q.	p.	T_0.	Polarisation.
	Cal			
13 août.......	2,903	0,738	0,476	»
19 »	2,735	0,532	0,584	0,664
16 »	2,708	0,557	0,571	0,664
12 »	2,393	0,417	0,600	0,646
3 septembre..	2,187	0,569	0,562	0,601
23 août.......	1,985	0,467	0,629	0,591
14 »	1,972	0,529	0,589	0,556
28 »	1,971	0,447	0,640	0,608

Cette dernière série résulte seule d'observations discontinues faites à l'actinomètre, la courbe ayant été perdue au développement. Il nous a été malheureusement impossible d'installer un second enregistreur à Bedoin ; mais nous avons pu faire, dans cette station, deux séries complètes conjuguées avec celles du Ventoux :

Dates.	Q.	p.	T_0.
	Cal		
23 août........	1,943	0,545	0,557
28 »	1,888	0,526	0,590

Enfin, voici les résultats du calcul des courbes enregistrées à Montpellier :

Dates.	Q.	p.	T_0.
	Cal		
9 septembre...	2,576	0,496	0,610
19 août........	2,513	0,449	0,636
16 »	2,262	0,546	0,579
28 »	2,200	0,446	0,640
13 »	1,997	0,552	0,575
3 »	1,936	0,517	0,599
9 »	1,934	0,463	0,630
3 septembre...	1,927	0,381	0,680

Nous avons rangé les déterminations par ordre de valeurs décroissantes de la constante solaire; l'examen de ce Tableau conduit aux conclusions suivantes :

1° La constante solaire peut atteindre, dans des conditions favorables, à l'altitude de 2900^m, une valeur très voisine de 3^{Cal}; M. Langley, dans ses observations au sommet du mont Whitney [1] et M. Savelief, dans ses observations [2], ont été conduits à des valeurs très voisines

---

(1) *Researches on solar heat and its absorption by the Earth's atmosphere. A report of the mount Whitney expedition.* Washington; 1889.

(2) Savelief, *Sur la marche de la radiation solaire à Kiew pen-*

de 3^{Cal}; dans l'état actuel de nos connaissances, ce nombre nous paraît le plus probable; mais le seul fait de l'accroissement de la constante solaire qui résulte d'observations faites à de grandes altitudes nous conduit à penser que les observations continues, faites à des altitudes encore plus élevées, donneraient des valeurs un peu supérieures à ce nombre; la plus grande sécheresse de l'air et la transparence atmosphérique à de grandes altitudes diminuent l'absorption élective et la diffusion; de plus, certaines radiations disparaissent entièrement avant d'atteindre la surface de la Terre, et ne peuvent entrer dans le calcul; enfin, ce calcul lui-même n'est qu'approximatif et ne tient pas compte de toutes les circonstances qui peuvent agir sur la radiation; plus les intensités observées se rapprocheront de la constante solaire, moins ces causes d'incertitude auront d'influence.

Remarquons de plus que ce sont toujours les valeurs les plus élevées qui sont les plus probables; la réflexion à la surface de minces couches très élevées de cirrus invisibles à l'œil peut aussi affaiblir l'intensité; nous avons fréquemment constaté au sommet du Ventoux, même par de fortes intensités calorifiques, des halos solaires persistants, visibles au sommet, mais que les observateurs de stations inférieures (Bedoin et Montpellier) n'ont pu apercevoir, à cause de l'illumination de l'atmosphère plus grande à de basses altitudes.

2° La polarisation de la lumière du ciel paraît en général augmenter avec la constante solaire, c'est-à-dire avec une plus grande pureté du ciel, et par suite par de faibles transmissibilités initiales.

Les nombres portés sur le Tableau du Ventoux sont la moyenne des observations de la journée. Nous ne pouvons

---

dant l'année 1888 (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII; décembre 1889).

ici donner le Tableau de nos observations, au nombre de 108; mais la marche générale du phénomène paraît être la suivante :

La polarisation, très forte au lever du Soleil, diminue et atteint un minimum vers le milieu de la journée, puis augmente de manière à atteindre, au coucher, un second maximum moins élevé que celui du lever; les observations de l'après-midi donnent généralement des valeurs plus faibles que celles qui sont faites aux heures correspondantes de la matinée.

Voici deux exemples :

	Polarisation		
Dates.	à 8^h du matin.	à midi.	à 6^h du soir.
août			
23	0,656	0,500	0,574
16	0,669	0,616	0,649

La plus grande valeur de la masse atmosphérique comptée dans la direction à 90° du Soleil, dans le voisinage de midi, ne suffit pas à rendre compte de ces variations; elle n'expliquerait en rien les valeurs moins élevées de l'après-midi par rapport à celles de la matinée.

Nous pensons que les mêmes causes qui dépriment la radiation à midi et qui lui donnent dans l'après-midi des valeurs moindres que dans la matinée, rendent compte des variations du degré de polarisation qui fournit ainsi des données très utiles pour apprécier le degré de transparence de l'atmosphère.

Les séries d'observations discontinues donnent des valeurs de la constante solaire moindres que celles qui résultent du calcul des courbes enregistrées; la plus faible valeur trouvée au Ventoux, 1,972, correspond en effet à une série de ce genre, et les deux de Bedoin, discontinues aussi, donnent des nombres inférieurs même à la plupart de celles qui ont été enregistrées à une altitude inférieure, à

Montpellier. En effet, l'enregistrement donne les maxima d'ordonnées qui sont plus rapprochés de la vérité que les observations, la plupart du temps déprimées, qui sont données par les déterminations isolées.

3° La transmissibilité initiale diminue généralement quand la constante solaire augmente, comme on peut le constater à l'examen du Tableau du Ventoux; en effet, lorsque le flux calorifique reçu sur l'actinomètre est privé par une absorption antérieure des radiations les plus absorbables, la constante solaire paraît plus faible, et les radiations sont plus facilement transmissibles; si nous ne comparons que les séries provenant de courbes enregistrées, nous obtenons pour les moyennes de sept séries du Ventoux et de huit de Montpellier :

Stations.	Constante solaire moyenne.	Transmissibilité moyenne.
Ventoux.....	2,414	0,581
Montpellier..	2,168	0,618

La plus forte transmissibilité correspond à la plus petite constante solaire. On arrive à la même conclusion en comparant les observations enregistrées le même jour au Ventoux et à Montpellier :

	13 août.		19 août.		16 août.		3 septembre.	
	Q.	T_0.	Q.	T_0.	Q.	T_0.	Q.	T_0.
Ventoux....	2,903	0,476	2,735	0,584	2,708	0,571	2,187	0,562
Montpellier.	1,997	0,575	2,513	0,636	2,262	0,579	1,936	0,599

Enfin, on arrive encore au même résultat, en comparant simplement les transmissibilités à deux altitudes différentes; celles-ci sont en effet de simples rapports d'intensité, et sont indépendantes de la valeur absolue de la constante solaire; elles sont donc directement comparables, qu'elles proviennent de séries discontinues ou de courbes enregistrées.

En résumé, il résulte de cette première partie de notre travail :

1° Que la valeur de la constante solaire dépend en partie de l'altitude à laquelle sont faites les observations ; elle paraît augmenter avec elle ; au sommet du Ventoux, nous avons obtenu des nombres un peu plus élevés qu'à Montpellier et qui se sont rapprochés de 3^{Cal}, valeur qui jusqu'à ce jour, paraît être la plus probable.

2° Le degré de polarisation de la lumière diffusée par le ciel paraît augmenter avec la constante solaire, avec la pureté du ciel et la transparence calorifique de l'atmosphère.

3° La transmissibilité des radiations à travers l'atmosphère varie en sens inverse de l'absorption qu'elle a déjà subie ; elle diminue quand la constante solaire augmente, et est moindre à de grandes altitudes qu'au niveau de la mer.

4° Les oscillations continuelles de l'intensité de la radiation, observées à Montpellier, et particulièrement considérables par les temps chauds et humides, même par un ciel en apparence très pur, se manifestent aussi au Ventoux, mais avec une amplitude moindre qu'à Montpellier, et qui diminue quand l'altitude augmente.

5° La dépression de midi observée à Montpellier et à Kiew se produit aussi au Ventoux, avec autant de netteté au moins qu'à Montpellier ; l'altitude de la région de l'atmosphère qui est le siège de l'absorption qui la produit est donc supérieure à 2000^m ; elle paraît être due à une cause générale, indépendante du voisinage de la mer.

Dans un prochain travail, nous donnerons les autres résultats auxquels nous ont conduits les observations faites au sommet du Ventoux.

A PROPOS DU COVOLUME DE L'ÉQUATION DES FLUIDES;

Par M. Philippe-A. GUYE.

Lorsqu'on cherche à appliquer les formules si importantes de M. van der Waals, on est généralement arrêté par les difficultés suivantes : toutes ces formules contiennent comme constantes la température critique et la pression critique, ou du moins d'autres paramètres qui, expérimentalement, en dépendent. Comme la mesure de ces constantes est une opération très délicate, qui donne difficilement des résultats exacts, et n'est praticable, avec nos moyens actuels, que dans un nombre limité de cas, la portée des formules si intéressantes de M. van der Waals s'en trouve un peu restreinte.

Arrêté par ces difficultés, dans un travail que je poursuis avec l'idée d'appliquer à la Chimie quelques-unes des lois établies par M. van der Waals, j'ai pensé que l'on pourrait peut-être éviter cet écueil en cherchant de nouvelles relations entre les constantes de l'équation fondamentale des gaz et des liquides et d'autres constantes physico-chimiques d'une mesure à la fois plus facile et plus exacte.

Les résultats que je vais exposer sont relatifs à un premier essai tenté dans cette voie. J'ai été en effet conduit à remplacer, à un facteur constant près, le covolume par la réfraction moléculaire [1].

Les considérations qui m'ont guidé étant empruntées à des chapitres fort différents de la Physique et de la Chimie,

---

[1] Voir *Comptes rendus*, t. CX, p. 141 et 1128 (1890); *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. III, p. 51 ; *Arch. de Genève*, 3e série, t. XXIII, p. 197.

on me permettra, par motif de clarté, d'entrer dans quelques développements à leur sujet.

Je reprends en premier lieu l'équation fondamentale de M. van der Waals ([1]), soit

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=\left(p_0+\frac{a}{v_0^2}\right)(v_0-b)(1+\alpha t);$$

et je rappelle que, p et t représentant la pression et la température sous lesquelles un corps occupe un volume v, — p_0 et v_0 les mêmes quantités à la températures de 0°, on désigne le terme $\frac{a}{v^2}$ $\left(\text{ou } \frac{a}{v_0^2}\right)$ sous le nom de *pression interne* ou *pression moléculaire*, et le terme b sous celui de *covolume*.

Je rappelle également que M. van der Waals a établi que la constante b est égale à quatre fois le volume réellement occupé par les molécules, supposées sphériques, du gaz considéré sous l'unité de pression et sous l'unité de volume à la température de 0°.

Dans ces conditions, tous les gaz contenant, d'après la loi d'Avogadro et d'Ampère, le même nombre de molécules, il devient évident que *la constante b est proportionnelle au volume moléculaire vrai d'une molécule supposée sphérique* ([2]).

On peut arriver, d'autre part, à cette même notion du volume de la molécule supposée sphérique par des considérations d'Optique chimique qui sont le résultat de tra-

---

([1]) *Voir* sur cette question l'étude que j'ai publiée : *Archives des Sciences physiques et naturelles*, 3e série, t. XII, p. 540, et *Bulletin des séances de la Société de Physique*, 1890.

([2]) Il va de soi que les équations plus compliquées par lesquelles on a remplacé quelquefois l'équation de M. van der Waals conduiraient au même résultat. Toutes ces équations, en particulier celles employées par Clausius et par M. Sarrau, reposent en effet sur la notion du covolume.

vaux tout à fait indépendants de M. *H.-A. Lorentz* (¹) en Hollande, de M. *L. Lorenz* (²) en Danemark, et de M. *F. Exner* (³) en Autriche.

On sait en effet que la constante diélectrique k d'un corps dépend essentiellement, d'après Clausius (⁴), du rapport u du volume vrai au volume apparent occupé par les molécules de ce corps supposées sphériques, de telle sorte qu'on a la relation

$$k = \frac{1 + 2u}{1 - u},$$

d'où l'on tire

$$u = \frac{k - 1}{k + 2}.$$

En d'autres termes, u représente la fraction de l'unité de volume du diélectrique réellement occupée par ses molécules supposées sphériques.

D'un autre côté, d'après les vues de Maxwell (⁵) sur la théorie électromagnétique de la lumière, la constante diélectrique d'un corps doit être égale au carré de son indice de réfraction n rapporté à une radiation de longueur d'onde infinie; des expériences de M. Boltzmann (⁶) et de M. Cemencic (⁷) relatives à des corps gazeux et solides ont montré que l'équation $k = n^2$ se vérifie avec l'exactitude qu'on peut attendre des conditions des expériences.

Remplaçant donc k par n^2, on aura la relation

$$u = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

(¹) *Wied. Ann.*, t. XI, p. 641.
(²) *Ibid.*, t. XI, p. 70.
(³) *Monatsch. der Chem.*, t. VI, p. 249.
(⁴) R. CLAUSIUS, *Mechanische Behandlung der Electricität*, 2ᵉ édit. p. 94; 1879.
(⁵) J.-C. MAXWELL, *Traité d'Électricité et de Magnétisme*, t. II, p. 485; 1889. Traduction française. Gauthier-Villars, édit.
(⁶) *Wien. Akad. Ber.*, t. LXVII et LXIX.
(⁷) *Ibid.*, 1885, p. 757.

Si l'on divise cette quantité par la densité du corps à la température à laquelle son indice de réfraction a été observé, on obtient ce qu'on a appelé la *réfraction spécifique,* désignée par R, soit

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}.$$

Théoriquement, cette expression doit être tout à fait indépendante de la température, de la pression et de l'état du corps gazeux ou liquide. Les travaux de MM. Lorentz (¹), K. Prytz (²), Bleckrode (³) et J. Chappuis et L. Rivière (⁴) ont montré qu'avec une grande approximation il en est bien ainsi.

La signification précise de la réfraction spécifique résulte, d'autre part, de la remarque suivante :

Le poids de l'unité de volume étant égal à la densité d du corps, le rapport $\frac{d}{u}$ représentera le *poids spécifique vrai* des molécules supposées sphériques. La réfraction spécifique est donc l'inverse de ce poids spécifique vrai.

Si l'on divise enfin le poids moléculaire M par ce poids spécifique vrai des molécules, l'expression ainsi obtenue,

$$\frac{u}{d} M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = MR,$$

représentera le volume moléculaire vrai d'une molécule supposée sphérique.

A défaut des poids moléculaires absolus, dont on ne connaît que les valeurs approchées, on peut adopter les poids moléculaires relatifs, tels qu'ils sont donnés par la Chimie

---

(¹) *Wied. Ann.*, t. XI, p. 70.

(²) *Ibid.*, p. 104.

(³) *Journal de Physique,* 2ᵉ série, t. IV, p. 109; *Proceed. Lond. Roy. Soc.*, t. XXXVII, p. 339; 1884.

(⁴) *Annales de Chimie et de Physique,* 6ᵉ série, t. XIV, p. 5.

avec le contrôle de la loi d'Avogadro et d'Ampère. La quantité ainsi obtenue n'est alors que la *réfraction moléculaire* des chimistes, soit *le produit de la réfraction spécifique par le poids moléculaire*, suivant la notation introduite par M. Berthelot ([1]).

De ce qui précède il résulte donc que *la réfraction moléculaire est proportionnelle au volume moléculaire vrai d'une molécule supposée sphérique.*

Il ne reste plus maintenant qu'à rapprocher cette définition de celle qui a été donnée plus haut de la constante b de l'équation de M. van der Waals pour conclure qu'en désignant par F un facteur constant, le même pour tous les corps, on doit avoir la relation

(1) $$b = \mathrm{FMR}$$

qui s'exprimera comme suit :

Le covolume b de l'équation des fluides est proportionnel à la réfraction moléculaire ([2]).

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 342.

([2]) La formule de M. Ketteler $(n^2 - 1)(v - \beta) = c$ conduirait probablement à la même relation. En effet, $(v - \beta)$ représente le volume intermoléculaire. La constante β multipliée par le poids moléculaire serait ainsi une quantité proportionnelle au volume moléculaire, de sorte qu'au lieu de la relation (1) ci-dessus, on aurait, en désignant par L une constante : $b = \mathrm{LM}\beta$.

D'après les premières recherches publiées par M. Ketteler (*Wied. Ann.*, t. XXX, p. 286; t. XXXIII, p. 353 et 506; t. XXXV, p. 662. *Zeitschrift für physikal. Chem.*, t. II, p. 905), il faut reconnaître que la relation qu'il propose est encore plus indépendante de la température que celle de MM. Lorenz et Lorentz. J'ai quand même adopté cette dernière, parce que l'on ne connaît jusqu'à présent la valeur de β que pour un petit nombre de composés.

Il n'en reste donc pas moins désirable que M. Ketteler continue les belles recherches qu'il a commencées sur cette intéressante question, recherches qui lui permettront de développer complètement sa nouvelle théorie de la réfraction moléculaire.

Il y aurait peut-être aussi quelque intérêt à voir les résultats que donneraient les formules empiriques employées par quelques auteurs pour exprimer la réfraction moléculaire.

A première vue, la vérification la plus simple que l'on puisse faire de cette loi consisterait à calculer la valeur de la constante b dans tous les cas où l'on possède les éléments numériques dont elle dépend, et de s'assurer que cette valeur reste bien proportionnelle au pouvoir réfringent moléculaire.

Mais b est donné par une équation du troisième degré, dans laquelle entrent comme constantes la température critique et la pression critique qui, nous l'avons dit, ne sont pas toujours connues avec une exactitude aussi grande qu'on pourrait le désirer. La précision des résultats auxquels on arriverait ainsi n'étant pas en rapport avec la longueur des calculs que comporte la résolution de ces équations du troisième degré, je préfère donner en premier lieu une vérification approchée de l'équation (1).

Ce mode de faire a l'avantage de conduire à des relations tout à fait inattendues entre le pouvoir réfringent moléculaire et certaines constantes thermiques assez mal définies jusqu'à présent. On trouvera le résultat de ce travail dans la Note suivante, qui ne représente donc qu'un des développements à tirer de la relation (1).

LE COEFFICIENT CRITIQUE ET LE POIDS MOLÉCULAIRE DES CORPS AU POINT CRITIQUE;

PAR M. PHILIPPE-A. GUYE.

Le rapport de la température critique absolue à la pression critique, rapport pour lequel j'adopte la désignation abrégée de *coefficient critique,* est une des constantes thermiques les plus mal définies. Quelques savants ont pensé que cette quantité devait être la même pour tous

les corps ; mais cette hypothèse, toute gratuite, est en contradiction avec les faits.

Je vais essayer de montrer que le coefficient critique est proportionnel au pouvoir réfringent moléculaire, et qu'il fournit un moyen précieux de déterminer le poids moléculaire des corps au point critique.

I.

M. van der Waals a montré que, si l'on désigne par π, θ et φ la pression, la température et le volume critiques, ces quantités sont reliées entre elles par l'équation [1]

$$(1)\qquad \frac{3}{8}(1+\alpha\theta) = \frac{\pi\varphi}{(1+3\pi\varphi^2)\left(1-\frac{\varphi}{3}\right)}.$$

Si l'on remarque que φ est toujours une quantité très petite et que le produit des deux binômes du dénominateur est sensiblement égal à 1, on peut remplacer avec une très grande approximation l'expression précédente par

$$(2)\qquad \frac{3}{8}(1+\alpha\theta) = \pi\varphi,$$

d'où l'on déduit, en tenant compte de la valeur de $\alpha = \frac{1}{273}$,

$$\frac{3}{8}\cdot\frac{273+\theta}{273} = \pi\varphi$$

et enfin, en désignant le coefficient critique par $\varkappa$,

$$(3)\qquad \varkappa = \frac{273+\theta}{\pi} = \frac{8}{3}\cdot 273\varphi.$$

(1) Voir *Archives Sc. ph. et nat.*, 3e série, t. XII, p. 555, et *Bull. Soc. Phys.*, 1890.

Le volume critique φ étant, d'autre part, relié à la constante b par l'équation [1]

$$\varphi = 3b,$$

et la constante b étant elle-même proportionnelle à la réfraction moléculaire, on conclut que V, étant un facteur constant, on doit avoir la relation

$$(4) \qquad \varkappa = \frac{273 + \theta}{\pi} = \mathrm{V}\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{\mathrm{M}}{d} = \mathrm{VMR}.$$

Pour éviter toute confusion, je résume ici la signification précise des lettres entrant dans la formule (4) :

θ = *température critique*, comptée en degrés centigrades depuis le zéro de la glace fondante;
π = *pression critique*, exprimée en atmosphères;
$\varkappa$ = *coefficient critique* ou rapport de la température critique absolue à la pression critique;
V = *facteur constant* auquel l'expérience assigne la valeur moyenne 1 : 1,8 pour une radiation de longueur d'onde infinie;
n = *indice de réfraction* pour un rayon de longueur d'onde infinie;
d = *densité* du corps rapportée à celle de l'eau à 4° et déterminée à la même température que l'indice de réfraction, le choix de la température restant arbitraire;
M = *poids moléculaire* du corps calculé dans l'unité $H^2 = 2$;
R =, par définition, *réfraction spécifique* $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{1}{d}$;
MR =, par définition, *réfraction moléculaire*.

Sous sa forme la plus simple, la formule (4) s'écrira donc

$$(5) \qquad \varkappa = \mathrm{VMR}.$$

De là la loi approchée :

---

(1) Van der Waals, *Arch. des Sc. ph. et nat.*, 3e série, t. XII, p. 558.

Le coefficient critique est égal, à un facteur constant près, à la réfraction moléculaire.

On remarquera que la formule plus compliquée, mais plus exacte, par laquelle M. Sarrau [1] a remplacé l'équation de M. van der Waals conduirait au même résultat. En effet, de l'équation de M. Sarrau on déduit

$$\frac{273+0}{\pi} = \frac{8}{R}(b+\beta),$$

R étant une constante, la même pour tous les corps, β étant un volume auxiliaire qui intervient dans l'évaluation de la pression interne. Si l'on néglige β ou si on le suppose proportionnel à b, ce qui est plausible pour une première approximation, le coefficient critique sera proportionnel au covolume b et, par suite, à la réfraction moléculaire.

II.

En raison de la nature arbitraire des unités dans lesquelles sont exprimés les réfractions moléculaires (MR) et les coefficients critiques ($\varkappa$), j'ai vérifié la relation (5) en calculant le rapport de MR à $\varkappa$, soit $f = \frac{MR}{\varkappa}$. On aura donc $V = \frac{1}{f}$.

Quelques explications sont nécessaires sur le choix des données numériques dont j'ai fait usage.

Les températures critiques et les pressions critiques qui servent à fixer les valeurs du coefficient $\varkappa$ sont tirées d'un assez grand nombre de Mémoires dont les auteurs ont été désignés par les abréviations suivantes [2] :

---

(1) *Comptes rendus*, t. CI, p. 941.

(2) On trouvera la liste complète des Mémoires relatifs aux constantes critiques à l'article *Point critique* du deuxième supplément du Dictionnaire de Wurtz, actuellement en cours de publication.

MM.		MM.	
Andrews	Ad.	Paulewski	P.
Ansdell	As.	Ramsay	R.
Clausius	Cl.	Ramsay et Yung	R. Y.
Dewar	D.	Sajotschewski	Sj.
Hannay	H.	Strauss	St.
Janssen	J.	Vincent et Chappuis	V. C.
Ladenburg	L.	Van der Waals	V. d. W.
Nadesjdine	N.	Wroblewski	W.
Olzewski	O.		

Lorsque les constantes critiques d'un même corps ont été déterminées par plusieurs observateurs, j'ai fait entrer toutes les observations dans les calculs de vérification. De cette façon, on se fera une idée plus exacte du degré de précision auquel on peut prétendre.

Les chiffres réunis dans le Tableau I montrent qu'en ce qui concerne le coefficient critique $\varkappa$, cette précision laisse encore à désirer. On ne peut répondre de la première décimale de la valeur de $\varkappa$, et des déterminations d'observateurs différents ne concordent en moyenne qu'à 10 pour 100 près, l'incertitude étant, dans quelques cas très rares, de 20 pour 100 environ.

TABLEAU I.

Valeurs de $\varkappa$, déduites d'expériences indépendantes.

Corps.	$\varkappa$.	Observateurs.
Protoxyde d'azote	4,2	J.
»	4,1	D.
Acide carbonique	4,2	Ad.
»	3,9	Ad.
Éthylène	5,5	D.
»	4,9	V. d. W.
Ammoniaque	3,6	V. C.
»	3,5	D.
Alcool méthylique	7,3	N.
»	6,9	H.
Alcool éthylique	8,2	Sj.
»	8,0	R. Y.

Corps.	$\varkappa$.	Observateurs.
Alcool éthylique...........	7,9	H.
Alcool propylique..........	10,6	R. Y.
»	9,9	N.
Formiate d'éthyle..........	10,3	Sj.
»	10,2	N.
Acétate de méthyle........	10,6	N.
»	8,7	Sj.
Acétate d'éthyle...........	13,1	N.
»	12,0	Sj.
Chlorure d'éthyle..........	8,7	Sj.
»	8,4	V. C.
Éther éthylique............	13,1	R. Y.
»	12,5	Sj.
»	11,7	R.
Benzène....................	11,2	Sj.
»	9,3	R.
Méthylamine	12,7	Sj.
»	12,2	V. C.
Acide chlorhydrique.......	3,4	V. C.
»	4,0	D.

L'incertitude qui règne sur la valeur des coefficients critiques doit être attribuée à plusieurs causes.

Une première est relative à la mesure des hautes pressions. Quelques savants ont employé des manomètres métalliques dont la comparabilité est loin d'être bien établie. D'autres ont eu recours à des manomètres à azote, qui sont alors comparables, mais dont les indications sont insuffisantes lorsque ces instruments n'ont pas été préalablement gradués, par comparaison, avec un manomètre à mercure.

En second lieu, il est très difficile d'effectuer les mesures des constantes critiques sur des corps chimiquement purs. Par la nature même des méthodes en usage, et surtout avec les corps de température critique élevée, on opère sur un mélange du corps étudié et d'une petite quantité de vapeurs mercurielles émanant du ménisque de mercure qui ferme le tube laboratoire de l'appareil. En outre, si le corps,

généralement liquide, sur lequel on opère n'a pas été complètement et soigneusement purgé d'air, on s'éloigne encore des conditions normales de l'expérience. Tous les savants qui se sont occupés de la mesure des constantes critiques sont d'accord pour reconnaître que la présence de la plus petite impureté peut modifier considérablement la valeur de ces constantes.

Enfin, dans certains cas, notamment pour quelques liquides organiques, les phénomènes qui caractérisent le point critique sont précédés de réactions chimiques plus ou moins accentuées, soit que le corps subisse un commencement de décomposition, soit qu'il réagisse sur les vapeurs mercurielles en présence desquelles il se trouve.

Si toutes ces causes d'erreur ont été prises en sérieuse considération dans les recherches récentes publiées sur la mesure des constantes critiques, il n'en a pas toujours été ainsi, et c'est à cela qu'il faut attribuer les écarts souvent considérables qu'on constate entre des valeurs de $\varkappa$ déterminées par des observateurs différents.

Les réfractions moléculaires constituent le second élément numérique entrant dans la formule (5). S'il s'agissait d'avoir leur valeur pour une radiation du spectre visible, l'exactitude avec laquelle elles sont en général déterminées serait plus que suffisante. D'après M. Brühl, les erreurs d'observation ne dépassent pas $\pm 0,3$ pour un poids moléculaire égal à 100. Mais la relation (5) a été établie pour le cas où l'indice de réfraction n est rapporté à une radiation de longueur d'onde infinie, et, malheureusement, dans ce cas, aucune formule de dispersion ne conduit à des résultats complètement satisfaisants ([1]).

Faute de mieux, j'ai adopté les valeurs que M. Brühl et

([1]) M. J.-W. Bruhl, *Chem. Ber.*, t. XIX, p. 2821.

M. Landolt avaient calculées au moyen de la formule de Cauchy

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots,$$

qui, pour $\lambda = \infty$, donne $n = A$. Je me suis cru autorisé à procéder ainsi, parce que tous les corps sur lesquels ont porté mes vérifications numériques présentent une faible dispersion, et qu'alors l'erreur commise est nécessairement réduite à un minimum. Les réfractions moléculaires des Tableaux III et IV sont donc rapportées, autant qu'on peut le faire, à un rayon de longueur d'onde infinie.

Pour les corps figurant au Tableau II, je n'avais pas sous la main les éléments suffisants pour faire cette réduction; j'ai adopté les valeurs de MR rapportées à la raie D du sodium, qui doivent différer très peu des valeurs ramenées à une radiation de longueur d'onde infinie. En effet, tous les composés qui figurent dans le Tableau II présentent une très faible dispersion.

Les déterminations des réfractions moléculaires exécutées par des observateurs différents étant en général très concordantes, je n'ai fait entrer dans mes calculs qu'une seule observation de cette constante.

Tableau II.

[Les réfractions moléculaires se rapportent à la raie D. Celles des trois premiers corps sont tirées du Mémoire de M. Bleekrode [1]. Les autres ont été calculées au moyen des données de Regnault et de M. Mascart, par M. J.-W. Brühl, qui a eu l'extrême obligeance de me communiquer ses résultats. Les densités des corps gazeux entrant dans la valeur de MR sont naturellement réduites à celle de l'eau à 4°.]

Corps.	$273+\theta$.	π.	$\varkappa$,	Observateurs.	MR.	f.
Acide sulfureux SO^2	428,4	78,9	5,4	Sj.	9,79	1,8
Cyanogène $(CAz)^2$	397	61,7	6,4	D.	12,17	1,9

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 109.

Corps.	273 + θ.	π.	κ.	Observateurs.	MR.	f.
Ammoniaque AzH^3........	403	115	3,5	D.	6,43	1,8
»	404	113	3,6	V. C.	»	1,8
Protoxyde d'azote Az^2O....	309,4	73,1	4,2	J.	7,69	1,8
»	308,4	75,0	4,1	D.	»	1,9
Bioxyde d'azote AzO.......	179,5	71,2	2,5	O.	4,43	1,8
Acide carbonique CO^2......	304	73,0	4,2	Ad.	6,74	1,6
»	304	77,0	3,9	Ad.	»	1,7
Éthylène C^2H^4............	282,2	58,0	4,9	V. d. W.	10,79	(2,2)
»	283,1	51,0	5,5	D.	»	2,0
Acétylène C^2H^2............	310,1	68,0	4,6	As.	9,11	2,0
Acide chlorhydrique HCl...	325,3	86,0	4,0	D.	6,70	1,9
» ...	324,5	96,0	3,4	V. C.	»	2,0

Tableau III.

[Réfractions moléculaires tirées des expériences de M. Landolt et de M. Brühl, calculées à nouveau par M. Landolt ([1]) et rapportées à une radiation de longueur d'onde infinie.]

Corps.	273 + θ.	π.	κ.	Observateurs.	MR.	f.
Alcool éthylique C^2H^5OH........	507,3	62,1	8,2	Sj.	12,47	(1,5)
»	516,6	64,34	8,0	R. Y.	»	1,6
»	507,3	64,5	7,9	H.	»	1,6
Alcool propylique C^3H^7OH.......	529	53,3	9,9	N.	17,09	1,7
»	530,7	50,16	10,6	R. Y.	»	1,6
Alcool isopropylique C^3H^7OH.....	507,6	53,0	9,6	N.	17,12	1,8
Acétone CH^3COCH^3..............	505,8	52,2	9,7	Sj.	15,71	1,7
Alcool isobutylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CHOH$.	538,0	48,27	11,1	N.	21,55	1,9
Formiate d'éthyle $HCO^2C^2H^5$.....	503,0	48,7	10,3	Sj.	17,59	1,7
»	506,1	49,16	10,2	N.	»	1,7
Acétate de méthyle $CH^3CO^2CH^3$..	502,8	57,6	8,7	Sj.	17,69	2,0
» ..	505,9	47,54	10,6	N.	»	1,7
Chlorure de propyle C^3H^7Cl......	494	49	10,1	V. C.	20,35	2,0
Éther $C^2H^5OC^2H^5$...............	463	36,9	12,5	Sj.	21,89	1,8
»	467,0	35,65	13,1	R. Y.	»	1,7
» »	468,5	40,0	11,7	R.	»	1,9
Acétate de propyle $CH^3CO^2C^3H^7$.	549,3	34,80	15,8	N.	26,32	1,7
Butyrate de méthyle $C^3H^7CO^2CH^3$.	551,0	36,02	15,2	N.	26,29	1,7

([1]) *Sitzungsberichte der Akad. der Wissensch.*, p. 64; 1882, Berlin.

Corps.	273 + θ.	π.	κ.	Observateurs.	MR.	f.
Valérianate d'éthyle $C^4H^7CO^2C^2H^5$	566,7	31,50	18,0	N.	35,31	2,0
Thiophène C^4H^4S	590,3	47,7	12,3	P.	23,73(1)	1,9
Acétate d'éthyle $CH^3CO^2C^2H^5$....	512,8	42,6	12,0	Sj.	22,14	1,8
»	522,5	39,65	13,2	N.	»	1,7
Butyrate d'éthyle $C^3H^7CO^2C^2H^5$.	565,8	30,24	18,7	N.	30,63	1,6

Indépendamment des corps qui figurent dans les Tableaux II et III, il en est d'autres, réunis dans le Tableau IV, dont on connaît les constantes critiques, mais non les réfractions moléculaires. On peut suppléer à ce manque de données en les calculant au moyen des règles données par M. Brühl ([2]). Les beaux travaux de ce savant, faisant suite aux recherches restées classiques de MM. Gladstone, Dale et Landolt et Wuellner, ont en effet démontré que, tant qu'il s'agit de corps de faible dispersion (ce qui est certainement le cas de tous les composés figurant dans le Tableau IV), on obtient ainsi des nombres qui concordent d'une manière très satisfaisante avec ceux fournis par l'expérience.

Tableau IV.

[Les réfractions moléculaires sont calculées au moyen des coefficients atomiques de réfraction de MM. Landolt et Brühl ([3]) et rapportées à une radiation de longueur d'onde infinie.]

Corps,	273 + θ.	π.	κ.	Observateurs.	MR.	f.
Méthane CH^4....................	191,2	54,9	3,5	O.	6,51	1,9
»	173,5	50	3,5	D.	»	1,7

([1]) Valeur approchée, calculée par réduction proportionnelle, au moyen d'une détermination de MM. Nasini et Scala (*Jahresbericht der Chemie*, p. 294; 1886) qui ont trouvé que la réfraction moléculaire du thiophène est égale à 24,13 pour la raie α de l'hydrogène.

([2]) *Zeitsch. für physikal. Chem.*, t. I, p. 310 et 338.

([3]) Landolt, *Sitzungsberichte der Akad. der Wissensch.* Berlin, p. 91; 1882. Bruhl, *Liebig's Annalen*, t. 235, p. 35.

Tous ces calculs étaient terminés lorsque j'ai eu connaissance d'un travail ré-

Corps.	273 + θ.	π.	χ.	Observateurs.	MR.	*f*.
Éthane C^2H^6	308	45,2	6,9	D.	10,98	1,6
Chlorure de méthyle CH^3Cl	414,5	73	5,7	V.C.	11,38	2,0
Chlorure d'éthyle C^2H^5Cl	455,6	52,6	8,7	Sj.	15,85	1,8
» »	455,5	54	8,4	V.C.	»	1,9
Formiate de propyle $HCO^2C^3H^7$	533,8	42,70	12,5	N.	21,73	1,7
Acétate d'isobutyle $CH^3CO^2C^4H^9$	561,3	31,40	17,9	N.	30,67	1,7
Propionate de méthyle $C^2H^5CO^2CH^3$	528,7	39,88	13,2	N.	21,73	1,6
Isobutyrate d'éthyle $C^3H^7CO^2C^2H^5$	553,4	30,13	18,4	N.	30,63	1,7
Méthylamine CH^3AzH^2	428	72	5,9	N.C.	10,40	1,8
Diméthylamine $(CH^3)^2AzH$	436	56	7,8	V.C.	14,87	1,9
Triméthylamine $(CH^3)^3Az$	433,5	41	10,6	V.C.	19,34	1,8
Diéthylamine $(C^2H^5)^2AzH$	493,0	38,7	12,7	Sj.	23,81	1,9
» »	489	40	12,2	V.C.	»	2,0
Triéthylamine $(C^2H^5)^3Az$	532	30	17,7	V.C.	32,75	1,9
Propylamine $C^3H^7.AzH^2$	491	50	9,8	V.C.	19,34	2,0
Dipropylamine $(C^3H^7)^2AzH$	550	31	17,7	V.C.	32,75	1,9
Oxyde méthyle éthyle $CH^3.O.C^2H^5$	441,4	46,27	9,6	N.	17,01	1,8
Isoamylène C^5H^{10}	464,6	33,9	13,7	N.	23,94	1,7

De l'ensemble des données numériques réunies dans les Tableaux II, III et IV, on peut conclure que *f* conserve une valeur à peu près constante, variant de 1,6 à 2,0, si l'on excepte la valeur 1,5 pour une détermination relative à l'alcool et la valeur 2,2 pour une détermination relative à l'acétylène. Les trois quarts des valeurs de *f* sont, en outre, comprises entre 1,7 et 1,9, ce qui augmente la probabilité de la moyenne générale 1,8.

Les valeurs extrêmes, 1,6 et 2,0, sont en écart de 10 pour 100 environ sur la moyenne 1,8. Or on a vu que l'incertitude sur la valeur de χ est précisément d'environ 10 pour 100. Les valeurs extrêmes n'ont donc rien d'anor-

---

cent de MM. Gladstone et Perkin (*Chem. Soc.*, t. XXXV, p. 750) sur les pouvoirs réfringents des bases organiques. Les valeurs de MR qu'on peut tirer de ces nouvelles déterminations conduiraient à la même valeur moyenne de *f*; j'ai donc jugé inutile de refaire tous les calculs que comportent les expériences de ces deux savants.

mal et ne dépassent pas les limites que font prévoir ces erreurs d'observations.

On remarquera aussi que les vérifications numériques réunies dans les Tableaux précédents comprennent plus de cinquante déterminations de constantes critiques, exécutées d'une façon tout à fait indépendante par seize observateurs différents; que ces déterminations sont relatives à quarante composés divers, parmi lesquels on trouve des corps à fonctions chimiques très variées. Or, dans ces conditions, les éléments numériques entrant dans la formule (5) sont compris entre 179°,5 et 590°,3 pour les températures critiques absolues; 30^{atm} et 115^{atm} pour les pressions critiques; 4,4 et 35,3 pour les réfractions moléculaires.

En d'autres termes, ces dernières variant dans le rapport de 1 à 8, la constante f ne varie que dans celui de 1 à 1,25. Alors même que cette relation ne serait pas fondée sur des considérations théoriques, il ne pourrait donc être ici question d'une coïncidence fortuite. La loi approchée, dont j'ai donné plus haut la démonstration, est ainsi confirmée par l'expérience.

III.

Indépendamment de l'importance que peut avoir la loi qui vient d'être établie, en tant que confirmation des vues théoriques de Clausius et de Maxwell, MM. van der Waals, Lorenz, Lorentz et Exner, on peut en tirer plusieurs conséquences importantes au point de vue de la Chimie, et tout d'abord sur la constitution moléculaire des corps au point critique.

L'équation (5) peut en effet s'écrire

$$M = 1,8\,\frac{\chi}{R}, \tag{6}$$

et, sous cette forme, elle donne la valeur du poids

moléculaire en fonction du coefficient critique et de la réfraction spécifique. Si la connaissance du poids moléculaire au point critique n'a pas une grande importance pratique, il n'en est peut-être pas de même au point de vue théorique. Car, quelle que soit la définition que l'on adopte du point critique, ce dernier n'en est pas moins le point où, pratiquement et visiblement, un liquide et une vapeur possèdent la même densité; et de ce que, dans cet état, les poids moléculaires des corps, donnés par la relation (6), soient les mêmes que ceux déduits de la loi d'Avogadro et d'Ampère, on peut en conclure que les molécules des corps à l'état liquide sont en général de même grandeur qu'à l'état de gaz ou de vapeurs. C'est là une confirmation des faits remarquables que M. Raoult a découverts en étudiant les propriétés des dissolutions étendues.

L'équation (6) suppose la connaissance de la réfraction spécifique et du coefficient critique. Dans un très grand nombre de cas, ce dernier constitue à lui seul un élément suffisant pour déterminer le poids moléculaire au point critique.

En effet, si l'on admet comme démontrée la proportionnalité entre la réfraction moléculaire et le coefficient critique, toutes les observations faites au sujet de la première de ces constantes devront s'appliquer aussi à la seconde. En particulier, si l'on divise par 1,8 les *coefficients atomiques de réfraction* qui servent à calculer *a priori* la réfraction moléculaire d'un composé quelconque, on doit obtenir de nouveaux coefficients, que j'appelle *coefficients atomiques critiques,* au moyen desquels on pourra déterminer d'avance le coefficient critique d'un corps de formule donnée. Ces coefficients sont réunis dans le Tableau V, tels qu'on les obtient en divisant par 1,8 les coefficients de réfraction bien connus de MM. Brühl et Landolt.

Tableau V.

Coefficients atomiques critiques.

Pour un atome de carbone $[C]_\chi$	1,35
» d'hydrogène $[H]_\chi$	0,57
» d'oxygène simplement lié $[O-]_\chi$	0,87
» » doublement » $[O=]_\chi$	1,27
» de chlore $[Cl]_\chi$	3,27
» de brome $[Br]_\chi$	4,83
» d'azote simplement lié $[Az-]_\chi$	1,60
» » triplement » $[Az\equiv]_\chi$	1,86
» de phosphore $[P]_\chi$	3,01
Pour une double liaison entre 2 atomes C $[=]_\chi$	0,88
» triple » » » C $[\equiv]_\chi$	1,03

Remarques. — 1. Le coefficient $[Az\equiv]_\chi$ a été déduit de la valeur du coefficient critique du cyanogène 6,43, par soustraction de $2[C]_\chi = 2,70$. La différence 3,73, divisée par 2, donne la valeur du coefficient critique de l'atome d'azote triplement lié, soit 1,86.

2. Le coefficient $[P]_\chi$ est déduit de la réfraction spécifique du gaz PH^3.

On peut, au moyen de ces coefficients, qui ne concernent que les corps organiques, calculer la valeur du coefficient critique d'un composé dont on connaît la formule moléculaire. Les écarts entre les résultats calculés et ceux donnés par l'expérience dépassent rarement 10 pour 100; c'est dire qu'ils sont compris dans les limites des erreurs d'observation.

Exemples de calculs. — 1° Coefficient critique de l'acétate d'éthyle $CH^3.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup O}{\diagdown O-C^2H^5}$:

$4[C]_\chi$	5,40
$8[H]_\chi$	4,56
$1[O-]_\chi$	0,87
$1[O=]_\chi$	1,27
	12,10

L'expérience a donné 12,0 et 12,4.

2° Coefficient critique de l'acétylène CH ≡ CH :

$2[C]_\chi$	2,70
$2[H]_\chi$	1,14
$1[\equiv]_\chi$	1,03
	4,87

L'expérience a donné 4,6.

Voici encore quelques valeurs obtenues par le calcul, comparées à celles que donne l'expérience :

TABLEAU VI.

Corps.	χ calculé.	χ trouvé.
Chlorure d'éthyle $C^2H^5.Cl$	8,8	8,4- 8,7
Formiate d'éthyle $HCO^2C^2H^5$	9,6	10,2-10,3
Éther éthylique $C^2H^5OC^2H^5$	12,4	11,7-12,5
Méthane CH^4	3,6	3,5
Méthylamine $CH^3.AzH^2$	5,8	5,9
Acétone $CH^3.CO.CH^3$	8,7	9,7
Éthylène $CH^2 = CH^2$	5,9	5,6- 4,2
Alcool propylique $CH^3.CH^2.CH^2OH$	9,5	9,9-10,6
Acide carbonique CO^2	3,9	3,9- 4,2
Ammoniaque AzH^3	3,3	3,5- 3,6
Azote $Az \equiv Az$	3,7	3,6- 3,9
Bioxyde d'azote Az-O	2,5	2,5
Protoxyde d'azote Az^2O	4,1	4,1- 4,2
Valérianate d'éthyle $C^4H^9CO^2C^2H^5$	19,6	18,4

Ces exemples, auxquels on pourrait en ajouter plusieurs autres, me paraissent justifier complètement la notion des coefficients atomiques critiques, telle qu'elle est établie plus haut. On peut donc conclure d'une manière générale que :

Le coefficient critique d'un corps est égal à la somme des coefficients critiques des atomes qui constituent sa molécule, augmentée, dans certains cas, de coefficients dépendant de la nature des liaisons des atomes entre eux.

La seule connaissance du coefficient critique est dès lors

suffisante pour fixer la valeur du poids moléculaire au point critique, ou du moins pour choisir, entre les divers multiples d'une formule, celui qui représente la vraie grandeur moléculaire d'un corps dont on a déterminé expérimentalement le coefficient critique. Je prends, par exemple, le cas du formiate de propyle dont le coefficient critique, déterminé par l'expérience, est 12,5. Il est évident que la vraie grandeur moléculaire de ce corps au point critique est représentée par la formule $C^4H^8O^2$ qui conduit à une valeur du coefficient critique de 12,1, tandis que la formule simple C^2H^4O devrait donner 6,1, et la formule double 24,2.

Le calcul du coefficient critique au moyen de coefficients atomiques critiques présente une grande analogie avec le calcul des réfractions moléculaires, des volumes moléculaires, des constantes thermochimiques moléculaires, etc., au moyen de coefficients atomiques spéciaux. Il en diffère cependant par un caractère essentiel; toutes ces dernières constantes ne sont pas, en effet, ce qu'on pourrait appeler de véritables constantes physiques, en ce sens qu'elles représentent toujours le produit d'une constante physique pure par le poids moléculaire du corps considéré. On peut donc s'attendre à ce que ce produit puisse être retrouvé par une sommation de coefficients atomiques, bien que ce ne soit pas évident *a priori*.

Il en est tout autrement du coefficient critique dont on peut, en effet, obtenir une valeur approchée par une sommation de coefficients atomiques, mais qui est lui-même une constante physique pure, *absolument indépendante de toute hypothèse sur le poids moléculaire*.

Cette propriété du coefficient critique d'être égal à une somme de coefficients atomiques me paraît digne d'attirer l'attention; elle montre une fois de plus les rapports toujours plus étroits qui doivent s'établir entre la Chimie et la Physique.

On remarquera enfin qu'il n'est pas indifférent d'employer la notation chimique en équivalents ou en atomes. Les premiers conduiraient à une valeur de la constante f qui serait tantôt égale à 0,9, tantôt à 1,8, suivant que les poids moléculaires sont égaux aux équivalents ou au double de ceux-ci. Quant aux équivalents rapportés à des volumes égaux de vapeur, ils donnent naturellement les mêmes résultats que les poids moléculaires.

IV.

Les lois qui régissent la réfraction de la lumière à travers un mélange de plusieurs corps peuvent-elles s'appliquer au coefficient critique d'un mélange? *A priori*, cela n'est pas évident; certaines considérations que je vais développer me semblent indiquer qu'il doit cependant en être ainsi.

En effet, si la proportionnalité entre le pouvoir réfringent moléculaire et le coefficient critique est encore vraie dans le cas d'un mélange, ce qui paraît très probable, il en résulterait que *le coefficient critique d'un mélange formé de plusieurs molécules de corps différents serait très approximativement égal au coefficient critique moyen du mélange moléculaire*, attendu que le pouvoir réfringent d'un mélange est soumis à une loi approchée absolument analogue.

En d'autres termes, un mélange étant formé de

n_1 molécules d'un corps dont le coefficient critique est $\varkappa_1$,
n_2 » » $\varkappa_2$,
n_3 » » $\varkappa_3$,

le coefficient critique du mélange devrait être très approximativement égal à

$$\frac{n_1\varkappa_1 + n_2\varkappa_2 + n_3\varkappa_3 + \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}.$$

Pour le cas particulier où deux corps sont en présence à raison d'une molécule de chacun d'eux, le coefficient critique du mélange serait $\frac{\chi_1 + \chi_2}{2}$. Mais, si les deux corps sont susceptibles de se combiner molécule à molécule dans les conditions de température et de pression qui caractérisent le point critique, le coefficient critique serait alors très approximativement égal à $\chi_1 + \chi_2$, et cela en vertu de la loi de sommation des coefficients atomiques critiques.

On voit donc que la valeur du coefficient critique d'un mélange doit fournir un moyen de constater si un corps reste identique à lui-même au point critique. Car, si 1 molécule d'un composé se décompose en 2, 3, ..., n molécules, la détermination expérimentale du coefficient critique conduira à une valeur qui sera 2, 3, ..., n fois plus petite que celle qu'on peut calculer par les coefficients atomiques critiques. Au contraire, si 2, 3, ..., n molécules d'un corps se condensent au point critique en 1 molécule d'un produit de polymérisation, le coefficient critique, déterminé par l'expérience, sera 2, 3, ..., n fois plus grand que celui de la molécule primitive calculé au moyen des coefficients atomiques critiques.

Lors donc que la valeur du coefficient critique d'un corps, donnée par l'expérience, s'écarte de la valeur calculée au point que la différence entre ces deux valeurs ne puisse plus être comprise dans les limites des erreurs d'observation (en moyenne 10 pour 100, au maximum 20 pour 100), ce doit être l'indice d'une modification survenue dans l'état chimique du corps au point critique. Et, suivant le sens dans lequel se produit l'écart, on sera en droit d'affirmer qu'il y a condensation ou décomposition.

Comme ces règles approchées sont assez bien vérifiées dans les quelques cas où l'on possède des données expéri-

mentales précises, je ne crois pas inutile de les passer en revue.

I. *Mélange de* 9 vol. CO^2 + 1 vol. air, ou, ce qui revient au même : 45 vol. CO^2 + 4 vol. Az^2 + 1 vol. O^2. — D'après M. van der Waals, la température critique de ce mélange est 25° (ou 298°, comptée depuis le zéro absolu); la pression critique est de $77^{atm},5$.

Or, si l'on adopte les valeurs moyennes suivantes des coefficients critiques des trois gaz dont est formé le mélange,

acide carbonique, 4,1, azote, 3,7, oxygène, 3,

on trouve, d'après les règles précédentes, que le coefficient critique du mélange, dans le cas où tous les corps seraient combinés, doit être égal à

45 fois le coefficient critique de		CO^2........	184,5
+ 4 fois	»	Az^2.........	14,8
+ 1 »	»	O^2.........	3,0
			202,3

Si, au contraire, les 50 molécules (45 + 4 + 1) d'acide carbonique, d'azote et d'oxygène ne forment qu'un mélange, le coefficient critique de ce dernier doit être égal à $\frac{202,3}{50} = 4.0$.

L'expérience démontre que cette dernière hypothèse est seule juste, car les constantes critiques conduisent à la valeur de $\varkappa = \frac{298}{77,5} = 3,8$.

On serait arrivé au même résultat au moyen des coefficients atomiques critiques du Tableau V. En effet, si les corps constituant le mélange se combinaient au point critique, ils formeraient un composé de la formule $C^{45}O^{92}Az^8$, dont le coefficient critique serait donné par la somme des coefficients atomiques, soit 192,5 :

$45\,[C]_\varkappa$	60,75
$92\,[O=]_\varkappa$	116,84
$8\,[Az\equiv]_\varkappa$	14,88
	192,47

Si, au contraire, il n'y a pas combinaison des corps au point critique, le coefficient critique du mélange des 50 molécules sera $\frac{192,5}{50} = 3,9$, chiffre parfaitement conforme à la valeur 3,8 donnée par l'expérience.

II. *Mélange de* 7 vol. CO^2 + 3 vol. ClH.

Le coefficient critique de CO^2 est 4,1 (valeur moyenne),
» ClH » 3,7 »

S'il y a combinaison, le coefficient critique sera

$$7 \times 4,1 + 3 \times 3,7 = 40,8.$$

On arriverait à peu près au même résultat par les coefficients atomiques critiques du Tableau V, soit :

$2\,[C]_\varkappa$	9,45
$14\,[O=]_\varkappa$	17,78
$3\,[Cl]_\varkappa$	9,81
$3\,[H]_\varkappa$	1,71
	38,75

Si, au contraire, l'acide carbonique et l'acide chlorhydrique ne se combinent pas au point critique; le coefficient critique du mélange des 10 molécules ($7\,CO^2 + 3\,HCl$) sera $\frac{40,8}{10}$ ou $\frac{38,75}{10}$, soit 4,1 à 3,9, suivant le mode de calcul.

C'est cette dernière hypothèse qui est juste; car, d'après les expériences de M. van der Waals, on a

$$\theta = 31,6, \qquad \pi = 90;$$

d'où l'on tire

$$\varkappa = \frac{273 + 31,6}{90} = 4,5.$$

III. *Mélange de* 63 mol. C^2H^5OH + 37 mol. $(C^2H^5)^2O$.

Le coefficient critique de C^2H^5OH est 8,0 (R. Y).
» $(C^2H^5)^2O$ » 13,1 (R. Y).

Si les deux corps se combinaient totalement, le coefficient critique serait

$$63 \times 8,0 + 37 \times 13,1 = 988,7.$$

Les coefficients atomiques du Tableau V conduiraient à un résultat de même ordre, soit :

$274[C]_\varkappa$	369,9
$748[H]_\varkappa$	426,4
$100[O-]_\varkappa$	87,0
	883,3

Mais si l'éther et l'alcool restent simplement mélangés, le coefficient critique du mélange de ces 100 molécules (63 + 37) sera $\frac{988,7}{100} = 9,9$ ou $\frac{883,3}{100} = 8,8$, suivant le mode de calcul employé.

L'expérience vient confirmer cette dernière hypothèse, MM. Ramsay et Young ayant, en effet, trouvé

$$\theta = 219,5 \qquad \text{et} \qquad \pi = 51,25 \text{ (}^1\text{)};$$

d'où l'on déduit

$$\varkappa = \frac{273 + 219,5}{51,25} = 9,6.$$

IV. *Chlorure de phosphonium*. — M. Ogier a constaté que l'acide chlorhydrique et l'hydrogène phosphoré se combinent sous pression pour donner du chlorure de phosphonium PH^4Cl. Il est facile de démontrer que cette combinaison n'existe plus, comme telle, au point critique.

---

(1) Ce mélange a été étudié par MM. Ramsay et Young (*Chem. Soc.*, t. LI, p. 755). Bien que ces auteurs n'indiquent pas expressément la pression critique du mélange, il résulte de leurs observations que cette dernière est très voisine de $51^{atm},25$, ainsi, du reste, que M. Young a eu l'obligeance de me le confirmer.

En effet, si elle était stable, son coefficient critique serait alors

$[P]_\chi$	3,01
$4[H]_\chi$	2,28
$[Cl]_\chi$	3,27
	8,56

Si le corps est décomposé en $PH^3 + HCl$, c'est-à-dire en deux molécules, le coefficient critique sera égal à $\frac{8,56}{2} = 4,3$.

C'est à ce dernier chiffre que conduisent les expériences de M. van t'Hoff qui a trouvé

$$\theta = 50^\circ,5, \qquad \pi = 80^{atm};$$

d'où l'on tire

$$\chi = \frac{273 + 50,5}{80} = 4,0.$$

Le chlorure de phosphonium n'existe donc plus à la température critique, de même que l'on conclut à la décomposition totale de la vapeur du chlorure d'ammonium en $AzH^3 + HCl$ lorsqu'on trouve pour sa densité 0,89, au lieu de 1,89 indiqué par la théorie.

Indépendamment de ces exemples, qui me paraissent probants, il y a des faits d'expérience qui viennent confirmer les règles relatives aux coefficients critiques des mélanges. Ainsi, d'après des observations de MM. Vincent et Chappuis, que ce dernier a eu l'amabilité de me communiquer, la température critique d'un gaz impur est souvent très voisine de celle du gaz pur, tandis qu'alors la pression critique s'élève d'une façon très appréciable. A l'appui de ce fait, voici quelques observations relatives au chlorure de méthyle :

« 1° Remplissage du tube par circulation, fermeture à la lampe, gaz impur,

$$\theta = 141^\circ,5, \qquad \pi = 77^{atm}.$$

» 2° Remplissage du tube par la méthode du vide, fermeture à la lampe (impureté gazeuse $\frac{1}{150}$),

$$\theta = 141^\circ,5, \qquad \pi = 74^{\text{atm}}.$$

» 3° L'impureté provenant probablement du chauffage du chlorure de méthyle au moment de la fermeture, l'emploi de la lampe a été supprimé dans un troisième mode de remplissage, et l'on a trouvé

$$\theta = 141^\circ,5, \qquad \pi = 73^{\text{atm}}.$$

» La pression critique a donc baissé de 4^{atm}, soit d'environ 5 pour 100. »

Les observations de MM. Vincent et Chappuis démontrent que la moindre impureté a pour effet de diminuer la valeur du coefficient critique; c'est la confirmation des règles posées plus haut.

V.

Jusqu'à présent, j'ai laissé de côté les corps qui font exception à la loi de proportionnalité entre le coefficient critique et le pouvoir réfringent moléculaire. Il importe de les passer scrupuleusement en revue et de voir jusqu'à quel point cette loi est infirmée.

Un *premier groupe* d'exceptions est constitué par les gaz les plus difficilement liquéfiables, oxygène, azote, oxyde de carbone, pour lesquels on trouve, en effet, ce qui suit :

TABLEAU VII.

Corps.	$273+\theta$.	π.	χ.	Observateurs.	MR. *raie* D.	f.
Oxygène O^2............	155	50	3,0	W. O.	4,03	1,3
Azote Az^2..............	127	35	3,6	O.	4,42	1,2
»	126,6	32,5	3,9	W.	»	1,1
Oxyde de carbone CO...	133,5	35,5	3,8	O.	4,99	1,3
» ...	131,9	35,9	3,7	W.	»	1,4

Les réfractions moléculaires ont été calculées par M. Brühl (qui a bien voulu me communiquer ses résultats), au moyen des données de Regnault et de M. Mascart.

On remarquera seulement que les réfractions moléculaires sont généralement déterminées à la température ordinaire, soit, pour ces trois corps, à 120°-150° en dessus de leur température critique. Pour tous les corps figurant dans les Tableaux II, III et IV, cette détermination est faite ou dans le voisinage de la température critique ou à une température notablement inférieure. On peut donc se demander si la quantité $\frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \frac{M}{d}$ reste bien identique à elle-même dans d'aussi grands intervalles de température.

Un *deuxième groupe* est formé par des corps pour lesquels la valeur de f est telle qu'une correction de 10 pour 100 (donc comprise entre les limites des erreurs d'observation) la ferait rentrer dans les limites des valeurs normales.

TABLEAU VIII.

Corps.	$273 + \theta$.	π.	$\varkappa$.	Observateurs.	MR.	f.
Éthylamine $C^2H^5.AzH^2$.........	450	66	6,8	V. C.	14,87	2,2
Benzine C^6H^6...................	553,6	49,5	11,2	Sj.	24,99	2,2
»	564,7	60,5	9,3	R.	»	2,7
Chloroforme $CHCl^3$.............	553,0	54,9	9,7	Sj.	20,85	2,2
Hydrogène sulfuré H^2S.........	373,2	92,0	4,1	D.	8,91	2,2
Formiate d'isobutyle $HCO^2C^4H^9$.	551	38,3	14,4	N.	30,67	2,1

Les réfractions moléculaires sont rapportées à une radiation de longueur d'onde infinie, excepté celle de l'hydrogène sulfuré qui est relative à la lumière du jour. Cette dernière est tirée du Mémoire de M. Bleckrode déjà cité, les autres de celui de M. Landolt; les valeurs 14,87 pour l'éthylamine et 30,67 pour le formiate d'isobutyle ont été calculées.

Viennent ensuite, dans un *troisième groupe*, les corps qui exercent à la température critique une action chimique sur le mercure.

TABLEAU IX.

Corps.	273 + θ.	π.	κ.	Observateurs.	MR.	*f*.
Tétrachlorure de carbone $C Cl^4$...	555	57,6	9,6	D.	25,82	2,7
Chlorure d'éthylène $CH^2 Cl.CH^2 Cl$.	561,4	53,0	10,6	N.	20,49	2,4
Chlorure d'éthylidène $CH^3.CH Cl^2$.	523	50	10,5	N.	20,64	2,5
Chlore Cl^2	414	83,9	3,4	D.	11,56(D)	3,4
Sulfure de carbone CS^2..........	544,8	74,7	7,3	Sj.	17,91	2,4
»	550,7	78,1	7,0	H.	»	2,6

Les réfractions moléculaires sont tirées du Mémoire de M. Landolt et se rapportent donc à une radiation de longueur d'onde infinie. Pour le chlore, cette constante, calculée par M. Brühl, est relative à la raie D du sodium.

Tous les corps réunis dans ce troisième groupe exercent une action sur les vapeurs de mercure en présence desquelles ils se trouvent lorsqu'on détermine leur point critique. Le fait a été nettement constaté par M. Nadesjdine pour les chlorures d'éthylène et d'éthylidène. Je me suis assuré par des expériences directes qu'il en est de même à des températures déjà inférieures à la température critique (à 240°) pour le tétrachlorure de carbone et pour le sulfure de carbone. L'action du chlore sur le mercure est connue depuis longtemps. Les constantes critiques de tous ces corps ne se rapportent donc pas à des substances pures et ne peuvent, par conséquent, pas satisfaire à la loi proposée.

On pourrait peut-être croire, à première vue, que les exceptions signalées dans les deux groupes précédents sont propres aux composés chlorés, azotés et sulfurés. On remarquera qu'il n'en est rien; les Tableaux II, III et IV contiennent plusieurs corps de ces catégories qui se con-

forment à la loi (chlorures de méthyle, éthyle, propyle; thiophène; ammoniaque, amines et cyanogène).

Les valeurs de f fournies par les exceptions du troisième groupe sont toutes plus fortes que la moyenne 1,8, entre les limites 1,6-2,0. Ce résultat est conforme aux règles posées plus haut sur le coefficient critique des mélanges.

Dans un *quatrième* et dernier *groupe* enfin, il faut faire rentrer deux exceptions assez singulières, dues à l'eau et à l'alcool méthylique : ces deux corps conduisent aux valeurs suivantes de f, en prenant pour réfractions moléculaires les nombres consignés dans le Mémoire de M. Landolt, relatifs à un rayon de longueur d'onde infinie :

TABLEAU X.

Corps.	$273 + \theta$.	π.	$\varkappa$.	Observateurs.	MR.	f.
Eau H^2O	605	134	4,5	Cl.	3,62	0,8
»	643	195,5	3,3	St.	»	1,1
Alcool méthylique CH^3OH.	506	69,7	7,3	N.	8,01	1,1
» .	505,8	72,9	6,9	H.	»	1,2
» .	513,0	78,5	6,5	RY.	»	1,2

Ces résultats demandent quelques explications.

Les constantes critiques de l'eau ne peuvent être déterminées exactement, les tubes de verre étant attaqués par l'eau, ainsi que l'a constaté M. Paulewski (¹). Les constantes critiques de l'eau ont donc été déterminées indirectement par Clausius et par M. Strauss; M. Nadesjdine, en opérant dans un tube métallique platiné a pu déterminer la température critique seulement, et le résultat auquel il est arrivé (631°) est assez rapproché des chiffres ci-dessus.

Si l'on regarde donc comme à peu près exactes les déterminations des constantes critiques de l'eau et de l'alcool méthylique, et si l'on se reporte aux règles posées précé-

(¹) *Chem. Ber.*, t. XV, p. 460. En outre, M. Paulewski conteste l'exactitude de la détermination de M. Strauss fixant la température critique de l'eau à 643°.

demment, on verra qu'il suffit de doubler les poids moléculaires des deux corps pour doubler les valeurs de MR et arriver ainsi à des valeurs de f (2,2 pour CH^3OH et 1,6 pour H^2O), assez voisines des valeurs normales trouvées précédemment. On serait ainsi amené à admettre que l'eau et l'alcool méthylique conservent au point critique le poids moléculaire double que l'on a trouvé à ces deux corps, lorsqu'on les étudie à basse température par la méthode cryoscopique de M. Raoult.

En résumé, les trois gaz oxygène, azote et oxyde de carbone conduisent seuls à des valeurs de f un peu trop faibles dont il est encore difficile de rendre compte. Tous les autres cas exceptionnels sont susceptibles de recevoir une interprétation plausible, parfaitement conforme aux règles qui ont été développées plus haut.

VI.

Bien que la relation $MR = 1,8\,\alpha$ soit vérifiée avec la précision qu'on peut demander aux expériences dont on tire les éléments numériques nécessaires, il importe de ne pas oublier qu'elle ne peut être qu'approchée.

Pour démontrer la proportionnalité du pouvoir réfringent moléculaire au coefficient critique, on a supposé que $(1 + 3\pi\varphi^2)\left(1 - \frac{\varepsilon}{3}\right)$ est égal à 1, ou tout au moins en diffère très peu. Il n'en est probablement pas toujours ainsi. Il faudrait alors revenir à la formule fondamentale que j'ai établie au début de ce travail

$$b = \mathrm{VMR},$$

qui implique la proportionnalité du covolume et de la réfraction moléculaire.

En outre, il est à prévoir que les corps fortement dispersifs ne suivront pas exactement les lois précédemment établies, attendu que, dans ces cas, on ne possède encore

aucune formule de dispersion donnant avec une exactitude suffisante l'indice de réfraction pour un rayon de longueur d'onde infinie.

On pourrait enfin tirer des conclusions générales de l'ensemble des résultats qui viennent d'être exposés. On serait tenté, par exemple, de les envisager comme une preuve de l'exactitude des conceptions théoriques sur lesquelles ils ont été fondés, en particulier des idées de M. van der Waals sur la constitution des gaz et des liquides, de Maxwell sur la théorie électromagnétique de la lumière et de Clausius sur la nature des diélectriques. Je ne pense pas qu'il faille aller aussi loin.

Toutes ces théories, si ingénieuses et souvent si séduisantes, ne sont en effet et ne peuvent être que des approximations. Si l'on arrive, par la combinaison de leurs divers éléments, à des résultats nouveaux, confirmés par l'expérience, comme ceux exposés dans les pages précédentes, c'est seulement parce que les bases dont on part sont des approximations du même ordre. En tant qu'approximations, ces théories reçoivent ainsi une nouvelle confirmation, mais elles n'en restent pas moins des approximations dont il faut savoir apprécier la très grande utilité, sans en exagérer la portée.

Ces réserves faites, une notion cependant me paraît se dégager clairement de ce travail, c'est celle du covolume de l'équation fondamentale des gaz et des liquides ; car si le coefficient critique et le pouvoir réfringent moléculaire sont des constantes proportionnelles, c'est parce qu'on peut établir que toutes deux sont proportionnelles au covolume. Cette notion, dont la nécessité a pu être contestée, me paraît dès lors s'imposer, puisqu'elle peut conduire à des relations nouvelles et inattendues entre des constantes thermiques, optiques, chimiques et électriques, résultats qu'on me permettra de résumer pour terminer cette étude.

Par la nature même des définitions, j'ai été conduit à énoncer la loi suivante :

Le covolume de l'équation des fluides est proportionnel à la réfraction moléculaire.

De là j'ai déduit une seconde loi : *Le coefficient critique est très approximativement proportionnel à la réfraction moléculaire.* Toutes les données expérimentales connues vérifient l'exactitude de cet énoncé; les quelques corps faisant exception se trouvent, au point critique, dans des conditions telles qu'on peut donner, en général, au résultat obtenu une interprétation plausible.

La loi précédente m'a ensuite servi à la détermination des poids moléculaires au point critique, détermination qui se simplifie considérablement par l'introduction de coefficients atomiques critiques, proportionnels aux coefficients atomiques de réfraction.

J'ai déduit enfin les règles approchées suivant lesquelles doivent varier les coefficients critiques des mélanges, ce qui permet, entre autres résultats, de reconnaître que le chlorure de phosphonium n'existe plus comme combinaison au point critique, qu'il est alors décomposé en $HCl + PH^3$.

La plus grande partie des calculs que comporte cette étude ont été confiés à M. Guiblet, auquel j'exprime ici toute ma reconnaissance pour le soin qu'il a apporté à ce travail.

P.-S. — Ce Mémoire était déjà composé lorsque M. Ramsay et M. Young ont eu l'amabilité d'attirer mon attention sur quelques mesures de constantes critiques, dont je n'avais pas eu connaissance, exécutées par l'un d'entre eux. En même temps, M. Young a bien voulu me communiquer quelques résultats encore inédits, en m'autorisant à les reproduire s'ils pouvaient m'être utiles.

Je profite donc de cette autorisation et transcris ici ces nouveaux résultats :

TABLEAU XI.

Corps.	273 + θ.	π.	κ.	Observateurs.	MR.	f.
Benzine C^6H^6	561,5	47,89	11,73	Y.	24,99	2,13
Chlorobenzine C^6H^5Cl......	633,8	44,71	14,17	Y.	29,80	2,10
Tétrachlorure de carbone CCl^4	556,15	44,97	12,37	Y.	25,82	2,09
Tétrachlorure d'étain $SnCl^4$.	593	36,71	16,15	Y.	33,36	2,07

Les réfractions moléculaires de la chlorobenzine et du tétrachlorure d'étain sont calculées au moyen de données expérimentales de M. Brühl et de M. Haagen.

On remarquera que toutes les valeurs de f, bien que très voisines des précédentes, sont un peu supérieures à 2.

D'après les renseignements que M. Young a bien voulu me communiquer, je crois que ses mesures de constantes critiques, effectuées avec beaucoup de soin sur des corps très purs, ne doivent laisser aucun doute sur l'exactitude avec laquelle les coefficients critiques de ces composés se trouvent déterminés. Si donc la valeur de f s'écarte un peu de la moyenne, il faut l'attribuer à l'insuffisance des formules de dispersion. La benzine, la chlorobenzine, les tétrachlorures d'étain et de carbone rentrent en effet dans la catégorie des corps fortement dispersifs, et il est à supposer que plusieurs exceptions mentionnées dans le Tableau VIII sont du même ordre.

On observera cependant que, pour la benzine, la valeur de $f = 2,13$ est déjà plus exacte que celles trouvées précédemment (2,2 ; 2,7), et que pour le tétrachlorure de carbone la valeur de $f = 2,09$, presque exacte, vient justifier et confirmer l'interprétation que j'ai donnée plus haut de la valeur anormale 2,7. En effet, d'après les renseignements que M. Young a eu l'obligeance de m'en-

voyer, le résultat conduisant à la valeur 2,05 a été obtenu en prenant des précautions spéciales. Ces précautions avaient pour but d'éviter toute réaction entre les vapeurs de tétrachlorure de carbone et le mercure, cause d'erreur que j'avais déjà signalée dans une première Communication (¹) relative au travail qui fait l'objet du présent Mémoire.

SUR UN NOUVEAU TRANSPORT ÉLECTRIQUE DES SELS DISSOUS;

Par M. A. CHASSY.

PRÉLIMINAIRES.

Quand on électrolyse une dissolution saline, il est facile de reconnaître que la concentration du liquide autour des électrodes varie peu à peu, quelles que soient d'ailleurs les électrodes employées. Hittorf, en étudiant à fond ce phénomène, est parvenu à montrer que tout se passe comme si les ions, dont la combinaison forme le sel dissous, se transportaient à travers le liquide avec des vitesses différentes, l'ion électropositif ou cation se dirigeant suivant le sens du courant, et l'anion dans le sens inverse. Ce phénomène est connu sous le nom de *transport des ions*.

Si, à la place d'un sel unique, nous électrolysons un mélange de deux sels, tel que l'un d'entre eux ne soit pas décomposé (nous prendrons, par exemple, un mélange de sulfates de cuivre et de zinc, ce dernier sel n'étant pas en proportion suffisante pour subir un commencement de décomposition électrolytique), nous trouverons, ainsi que je l'ai remarqué, que la teneur du liquide en sel non élec-

(¹) *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 3ᵉ série, t. XXIII, p. 230.

trolysé varie vers les deux électrodes et que cette variation peut être considérée comme le résultat d'un transport du sel même à travers le liquide, sans séparation des parties constitutives de ce sel.

Reprenant ensuite l'étude du transport des ions dans ce cas d'un mélange de sels, nous montrerons que ce transport peut être considéré comme la combinaison d'un transport de chacun des ions tel que le définit Hittorf, joint à un transport du sel lui-même, c'est-à-dire joint à un transport de chacune des parties de ce sel sans séparation de ces parties.

Nous exposerons d'abord l'historique du transport des ions à cause des rapports existant entre ce phénomène et ceux étudiés ensuite dans ce travail.

LE TRANSPORT DES IONS.

Considérons l'électrolyse du sulfate de cuivre opérée entre deux électrodes en cuivre, et supposons qu'après le passage du courant nous puissions séparer le liquide en deux parties, l'une contenant l'électrode négative et l'autre l'électrode positive. Par l'analyse de ces deux parties, nous verrons que la composition du liquide n'est pas restée constante, ainsi qu'on le croyait autrefois : la quantité totale de cuivre contenue dans la partie où se trouvait la cathode (celle déposée sur cette cathode étant comptée) a augmenté, et la quantité d'acide sulfurique a diminué, en sorte que la concentration a augmenté vers l'anode et diminué vers la cathode.

Ces variations de concentration se voient simplement au moyen de l'expérience suivante de Magnus ([1]). Prenons un tube vertical en verre, fermé par deux bouchons et plein d'une dissolution de sulfate de cuivre; fixons un fil de cuivre au bouchon supérieur pour électrode positive

(1) MAGNUS, *Pogg. Ann.*, t. CII, p. 47.

et un autre fil au bouchon inférieur pour électrode négative. Le courant étant suffisamment intense, nous apercevrons pendant son passage un mince filet liquide paraissant couler de l'électrode positive; ce filet est donc formé d'une dissolution de sel plus concentrée que le liquide environnant l'électrode.

Daniell ([1]), en électrolysant des acides et des bases jusqu'à ce qu'il se fût dégagé 1 équivalent d'hydrogène et d'oxygène, reconnut qu'autour de l'électrode positive il y avait, dans le cas de l'acide sulfurique, $\frac{1}{4}$ d'équivalent de cet acide en plus après l'électrolyse; dans le cas de l'acide phosphorique, $\frac{1}{4}$ d'équivalent en plus; dans celui de la potasse, $\frac{1}{5}$ d'équivalent en plus; et enfin, dans celui de la strontiane, $\frac{1}{3}$ d'équivalent. Mais Daniell trouva faussement que dans l'électrolyse des sulfates de cuivre ou de zinc, la quantité totale de cuivre ou de zinc n'avait pas varié vers l'électrode négative.

Enfin, Hittorf ([2]) s'occupa longuement de cette question.

La Table suivante donne les résultats qu'il obtint pour les composés cités. La lettre S désigne la quantité d'eau (ou d'alcool si on l'indique particulièrement) contenue dans la dissolution pour 1 partie de composé anhydre. Hittorf indiquait en fraction d'équivalent la quantité de l'un des ions qui s'était transportée lorsque dans un voltamètre à nitrate d'argent 1 équivalent de ce métal s'était déposé; mais, afin de faciliter la comparaison des résultats trouvés par Hittorf et de ceux que nous avons trouvés, nous indiquerons dans la dernière colonne le poids en grammes du composé électrolysé correspondant au poids de la cation qui s'est transporté lorsque, dans un voltamètre à nitrate d'argent placé dans le circuit, 108^{gr} d'argent se sont déposés. Si nous voulions avoir la quantité d'anion

---

([1]) DANIELL, *Phil. Trans.*, t. I, p. 103; 1839.

([2]) HITTORF, *Pogg. Ann.*, t. LXXXIX, p. 177; t. CII, p. 1; t. CIII, p. 1.

transportée, il nous suffirait de chercher le poids de cet élément contenu dans le poids de composé électrolysé obtenu par la différence entre l'équivalent en grammes de ce composé et le nombre donné par la dernière colonne.

Électrolyte.	S.	q en grammes.
Sulfate de cuivre...........	10,51	21,94
»	15,54	22,90
»	28,88	25,84
»	231,2	28,30
Azotate d'argent............	3,48	90,44
»	5,18	85,85
»	247,3	80,58
Chlorure de potassium......	4,84	36,06
»	449,1	36,14
Bromure de potassium......	2,35	60,33
Iodure de potassium........	2,72	84,33
Sulfate de potasse	11,87	43,50
»	412	43,68
Azotate de potasse..........	4,62	52,62
»	9,62	51,81
»	94,09	50,80
Chlorure de sodium........	3,47	20,59
»	308,7	22,11
Sulfate de soude............	25,66	25,49
»	114,4	25,99
Azotate de soude...........	2,066	35,02
»	34,75	32,81
Azotate de baryte...........	16,23	46,85
»	56,48	49,59
Chlorure de calcium........	1,697	12,21
»	2,36	13,02
»	20,91	17,60
Azotate de chaux...........	2,47	23,13
»	160,2	31,74
Sulfate de magnésie........	11,85	14,28
»	430,73	20,64
Sulfate de zinc..............	5,28	17,87
»	8,04	19,32
»	479,07	29,30
Acide chlorhydrique........	2,90	24,85

Électrolyte.	S.	*q* en grammes.
Acide chlorhydrique........	36,22	30,36
Acide sulfurique............	0,557	29,40
(HSO^4)......................	1,438	34,88
»	23,35	40,32
»	97,96	38,61
Iodure de cadmium.........	1,83	— 47,21
»	4,27	— 25,62
»	69,6	65,51
Chlorure de cadmium......	1,27	— 1,37
»	1,98	11,62
Iodure de cadmium dans l'alcool absolu.....	1,107	— 201,66
»	1,695	— 166,35
»	37,22	58,20
Azotate d'argent dans l'alcool absolu.........	30,86	72,59
Chromate neutre de potasse.	9,53	47,45

Hittorf a tiré de son travail les remarques suivantes :

Les transports du chlore, du brome et de l'iode dans leur combinaison avec le potassium ont à peu près les mêmes valeurs; il en est de même pour ceux de SO^4, AzO^6, CrO^4 dans les sels correspondants de potasse. Le même accord a lieu pour les sels de soude, de baryte, de chaux et de magnésie. Les acétates font exception à ces analogies.

Les nombres relatifs à chaque sel varient en général avec la concentration. Ils varient très peu pour le chlorure de potassium, augmentent avec la dilution pour le sulfate de cuivre, diminuent pour l'azotate d'argent lorsque la dilution croît, en sorte qu'on ne peut poser de règle générale.

Le transport de SO^4 dans l'acide sulfurique offre cette particularité de diminuer, puis d'augmenter lorsque la dilution croît constamment, de manière à passer par un minimum.

Chez plusieurs sels, tels que les chlorures et les iodures de cadmium ou de zinc en solution aqueuse ou alcoolique, la quantité totale de la cation diminue à la cathode, ce qui est

indiqué par le signe — dans le Tableau précédent. Il semblerait donc que la cation se transporte en sens inverse du courant. Hittorf explique cette anomalie en supposant, pour l'iodure de cadmium en solution aqueuse par exemple, que ce sel est à l'état de sel double dans la liqueur et que les deux ions sont Cd et CdI + I.

Après Hittorf le transport des ions a été étudié surtout par Kuschel [1] et Wiedemann [2].

M. Bouty [3] a établi une relation très intéressante entre le transport des ions et la conductibilité électrique des dissolutions étendues de sels neutres.

Il appelle sels *normaux* ceux pour lesquels la quantité de ce sel diminue à peu près également aux deux électrodes, ces dernières étant supposées non solubles, en platine par exemple.

Pour ces sels, qui en général sont les sels anhydres, la loi

$$c = k\frac{p}{e},$$

qui exprime la conductibilité d'une dissolution étendue en fonction du poids de sel contenu dans 1^{lit} de dissolution, de l'équivalent et d'un coefficient k, le même pour la plupart des sels, est sensiblement exacte pour des concentrations même relativement élevées ($\frac{1}{1000}$ à $\frac{4}{4000}$). Parmi les sels hydratés, il y en a, tels que le sulfate de zinc, pour lesquels l'électrolyse n'est pas normale, mais tend à le devenir quand la concentration diminue; pour ces sels la loi de la conductibilité n'est pas exacte aux mêmes concentrations que pour les sels ci-dessus, mais elle tend à le devenir en augmentant beaucoup la dilution. Enfin il y a d'autres sels, tels que l'azotate de soude, dont l'électrolyse n'est pas normale et

(1) Kuschel, *Wied. Ann.*, t. XIII, p. 289; 1881.
(2) Wiedemann, *Annales de Poggendorff*, t. XCIX, p. 177; 1856.
(3) Bouty, *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 797; 1884.

ne tend pas à le devenir lorsque la dilution augmente. Dans ce cas, l'anomalie permanente de l'électrolyse correspond à un écart permanent par rapport à la loi des équivalents.

GÉNÉRALITÉS SUR LE TRANSPORT DES SELS NON ÉLECTROLYSÉS.

Il est nécessaire, en premier lieu, de bien préciser ce que nous entendons par ce transport.

Considérons un mélange de sulfates de zinc et de cuivre en dissolution aqueuse et plaçons dans ce mélange, situé dans une éprouvette à pied, deux électrodes en cuivre, plates et disposées horizontalement au-dessus l'une de l'autre, la supérieure étant prise comme électrode négative.

Après le passage du courant, divisons par décantation le liquide entier en deux parties. Par l'analyse de la partie inférieure par exemple, on reconnaît que la quantité de sulfate de zinc qu'elle contient n'est plus égale à celle qui était contenue avant l'électrolyse, mais qu'elle est toujours plus petite, et ceci quel que soit le sel mis en présence du sel de zinc, à la condition que celui-ci ne soit jamais décomposé.

Cette diminution est égale à l'augmentation qui s'est effectuée dans la partie supérieure contenant la cathode.

Cette variation de poids de sulfate de zinc ainsi mesurée est la même, quel que soit le rapport des deux parties du liquide analysées, c'est-à-dire quelle que soit la position du plan qui les sépare, pourvu toutefois que celui-ci ne soit pas trop près de l'une quelconque des électrodes; on en verra plus loin la raison.

Nous voyons donc qu'en imaginant une infinité de surfaces de séparation entre les deux électrodes, il passe à travers chacune d'elles, pendant le même temps, la même quantité de sel dans la direction du courant. En conséquence, tout se réduit à une diminution de la teneur du

liquide en sel non électrolysé dans les couches voisines de l'anode et à une augmentation dans celles voisines de la cathode, les couches intermédiaires gardant la même composition. La concentration des couches intermédiaires reste constante, puisqu'en imaginant deux plans horizontaux il entre dans la couche comprise et par le plan inférieur une quantité de sel égale à celle qui en sort par le plan supérieur.

Cependant, par suite de la diffusion, les variations qui ont lieu aux électrodes s'étendent peu à peu et de proche en proche dans le liquide; si donc l'opération dure trop de temps, la teneur de toutes les couches finira par changer ; c'est pour cela qu'il ne faut pas que le plan séparateur des deux parties à analyser soit placé trop près de l'une quelconque des électrodes. Cette condition est toujours facile à réaliser, car en réalité la diffusion est très faible, les variations de poids de sel réparties sur une petite épaisseur (2^{cm} ou 3^{cm}) de liquide à partir des électrodes n'en changeant que très peu la concentration, par suite de la grande surface de ces électrodes (25^{cq} environ).

On peut calculer, au moyen des coefficients de diffusion, les erreurs provenant de cette source pour s'apercevoir qu'elles sont négligeables.

Quand nous étudierons la valeur numérique du phénomène, nous n'aurons pas à nous préoccuper des variations qui ont lieu aux électrodes ; en effet, vers les couches correspondantes, par suite justement de ces variations de composition, la valeur du transport y change bien peu à peu, puisque nous verrons que le transport dépend dans une certaine mesure de la composition du liquide; mais ceci nous importe peu, car, en définitive, ce que l'analyse donne est la quantité de sel qui a passé à travers les deux parties du liquide.

Voici en détail la manière d'opérer. Au moyen d'un siphon, abaissé peu à peu, nous enlevons une première par-

tie du liquide sans agiter : la partie restante est celle dont l'analyse est faite en général. Avant de l'exécuter, prenons un poids donné du liquide primitif et cherchons-en la densité et la composition, afin de connaître le poids de sel contenu dans un volume donné. Nous pourrions mesurer ce volume à l'aide d'une éprouvette graduée, mais il serait impossible d'obtenir avec certitude une approximation de 10^{mmc}; d'ailleurs la densité est prise très rapidement, car il est illusoire de tenir compte de la température, celle du liquide ne variant que de 2° ou 3° entre les diverses phases de l'expérience; il faut simplement éviter les variations de température du flacon à densité qui pourraient être dues au contact de l'opérateur.

Avant d'analyser la partie qui doit l'être, prenons-en le poids et la densité; connaissant ainsi son volume, nous en déduirons le poids de sel qu'elle contenait avant l'électrolyse. Si nous retranchons ce poids du poids de sel que nous trouvons, nous aurons la quantité de sel qui a traversé la surface de séparation.

La méthode que nous employons pour calculer le poids de sel contenu avant l'électrolyse dans la partie analysée n'est pas rigoureusement exacte, mais en pratique elle est très suffisante.

Elle suppose en effet que l'inégalité de composition qui s'est établie dans les différents points du liquide, par suite du transport dû au courant, n'a pas fait varier le volume total; en d'autres termes, elle suppose que la densité du liquide en chacun de ses points varie de la même manière que la quantité de sel contenue, en ces points, dans un volume donné et très petit du liquide. La variation de volume qui a réellement lieu est excessivement faible; elle est d'autant plus petite que la quantité de liquide est plus grande; aussi, en supposant le volume total constant, nous ne faisons qu'une erreur de l'ordre des erreurs d'expérience.

Comme exemple, prenons un mélange de sulfates de cuivre et de zinc, le dernier sel étant celui dont nous allons chercher le transport.

Densité avant l'électrolyse : 1,0649.

$30^{gr},312$ de la dissolution donnent $0^{gr},383$ de sulfate de zinc; 1^{cc} contient donc en grammes

$$\frac{1,0649}{30,312} \times 0,383$$

de sulfate de zinc.

Passons à la partie analysée :

Poids............	$92^{gr},176$
Densité..........	1,060

Par conséquent, son volume est

$$\frac{92,176}{1,060}.$$

Le poids de sulfate de zinc qu'elle contenait primitivement est donc

$$\frac{92,176}{1,060} \times \frac{1,0649}{30,312} \times 0,383 = 1^{gr},170.$$

Le poids de sulfate de zinc fourni par l'analyse étant de

$$0^{gr},912,$$

le poids de sel transporté est

$$1,170 - 0,912 = 0^{gr},258.$$

Le poids de cuivre déposé dans un voltamètre placé dans le circuit étant

$$3^{gr},968,$$

si nous ramenons le transport trouvé à ce qu'il serait si le poids du cuivre déposé était

$$1^{\text{éq}} = 31^{gr},50,$$

nous trouverons pour le transport

$$0,258 \times \frac{31,5}{3,968} = 2^{gr},048.$$

Puisqu'en général nous devrons étudier le transport d'un sel non décomposé par le courant (nous l'appellerons *sel non électrolysé*), nous ne pourrons le faire qu'en opérant sur des mélanges de plusieurs sels, tels qu'au moins l'un d'eux ne soit pas décomposé. Il convient, de plus, de remarquer que l'on ne peut prendre que les mélanges de sels ayant les mêmes acides, car, si ces derniers sont différents, tous les sels pouvant résulter de l'échange mutuel des bases et des acides existent en général dans la dissolution ; or il est impossible, dans l'état actuel de la science, de connaître avec une précision assez grande la quantité de chacun des sels ainsi formés. Cependant les mélanges de sels à acides différents ne restent pas entièrement fermés à l'expérience ; car, dans certains cas, ainsi que l'a montré M. Berthelot, la double décomposition est nulle, par exemple dans le cas du mélange de sulfate de potasse et d'acétate de zinc ; et quelques autres cas, qui suffisent pour montrer que les lois trouvées plus loin ne sont pas applicables seulement aux sels se trouvant en présence d'autres sels de même acide, mais qu'elles sont absolument générales.

Les électrodes employées dans toutes les opérations seront toujours deux électrodes de même métal que celui déposé par le passage du courant. L'électrode positive sera donc toujours une électrode soluble.

Il est une objection que l'on pourrait faire à l'existence même d'un transport spécial dans les sels non électrolysés.

On pourrait, en effet, supposer qu'un courant traversant un mélange de deux sels dépose toujours sur la cathode un mélange des métaux de chaque sel, et que le

plus oxydable, c'est-à-dire celui du sel non électrolysé, se redissout dans le liquide en précipitant à sa place une quantité équivalente de l'autre métal. Si cela avait lieu, il y aurait évidemment un transport apparent du sel non électrolysé, puisque la quantité de ce dernier augmenterait vers l'électrode négative. Il importe donc de détruire cette objection; c'est ce que nous ferons plus tard.

Avant d'étudier en détail le transport présenté par les sels non électrolysés, nous allons citer plusieurs lois générales auxquelles obéit ce transport, lois indépendantes de la composition du liquide.

1° Ainsi que nous l'avons déjà vu, le transport se fait toujours dans le sens du courant.

2° Le transport est indépendant de la quantité de liquide soumise à l'électrolyse, de l'étendue et de la forme des électrodes, lesquelles peuvent être plates ou courbées d'une façon quelconque. De plus, à travers un plan donné dans le liquide il passe toujours la même quantité de sel, toutes choses égales d'ailleurs, quelles que soient la position de ce plan et la grandeur de la surface qu'il découpe dans le liquide.

3° Le transport est proportionnel à l'intensité et au temps de passage du courant, c'est-à-dire à la quantité d'électricité qui a circulé dans l'électrolyte. Cette quantité était mesurée à l'aide d'un voltamètre à sulfate de cuivre ou à nitrate d'argent placé dans le circuit. Toutes les expériences à comparer ont été ramenées à la même quantité d'électricité dépensée, qui est celle correspondant au dépôt de 1 équivalent en grammes de cuivre ou d'argent, c'est-à-dire environ à 96000 coulombs; c'est ce que nous avons fait dans l'exemple numérique donné précédemment.

Les analyses quantitatives faites dans ce travail l'ont été suivant les meilleures méthodes indiquées dans le traité de Frésénius; la méthode volumétrique était em-

ployée quand elle était très exacte, comme dans l'analyse des sels d'argent; enfin, plusieurs fois les procédés électrolytiques ont permis d'opérer très sûrement et très rapidement. En général, comme la dissolution dont la composition devait être établie contenait une quantité relativement grande de sel, une partie seulement de cette dissolution était dosée; il suffisait alors de multiplier le poids de sel dosé par le rapport du poids de la dissolution à celui de la partie analysée, pour obtenir le poids total du sel cherché.

MÉLANGE DE DEUX SELS.

Les lois générales du transport étant établies, il s'agit de rechercher s'il y a une relation numérique facile à mettre en évidence entre le transport d'un sel non électrolysé et les quantités des différents sels contenus dans la dissolution.

Voici ce que nous trouvons en premier lieu. Pour un mélange donné de sels supposés anhydres, le transport est indépendant de la quantité d'eau dans laquelle ils sont dissous; en d'autres termes, le transport est influencé seulement par le rapport des poids des deux sels, et non pas par le degré plus ou moins grand de la concentration.

Sur 100 parties de la dissolution, soient P le poids de l'eau, p le poids du sel non électrolysé et p' celui du sel électrolysé, q la quantité, évaluée en grammes, du sel non électrolysé qui a été transportée.

Ce dernier sel est celui indiqué en premier lieu parmi les sels de chaque Tableau.

Sulfate de zinc, sulfate de cuivre.

$\frac{p}{p'} = \frac{1}{30}$	P..........	85	87	90	94
	q..........	0,331	0,329	0,334	0,329
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{8}$	P..........	85	87	90	94
	q..........	1,131	1,140	1,141	1,142
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{4}$	P..........	85	87	90	94
	q..........	2,046	2,042	2,052	2,047
$\frac{p}{p'} = 1$	P..........	80	85	90	94
	q..........	5,133	5,124	5,115	5,113
$\frac{p}{p'} = 2$	P..........	80	85	90	94
	q..........	6,824	6,825	6,819	6,852
$\frac{p}{p'} = 3$	P..........	76	80	90	95
	q..........	7,679	7,641	7,684	7,718
$\frac{p}{p'} = 8$	P..........	75	80	90	95
	q..........	9,126	9,108	9,052	9,094

Azotate de baryte, azotate d'argent.

$\frac{p}{p'} = \frac{1}{40}$	P..........	40	55	75	90
	q..........	0,392	0,391	0,395	0,395
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{20}$	P..........	45	60	80	90
	q..........	0,773	0,774	0,767	0,772
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{10}$	P..........	56	75	80	90
	q..........	1,473	1,470	1,478	1,487
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{2}$	P..........	82	85	94	
	q..........	5,372	5,387	5,403	
$\frac{p}{p'} = 1$	P..........	88	90	95	
	q..........	8,126	8,071	8,090	

Chlorure de potassium, chlorure de zinc.

$\frac{p}{p'} = \frac{1}{50}$	P..........	30	50	75	94
	q..........	0,094	0,094	0,091	0,092
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{25}$	P..........	35	60	80	95
	q..........	0,181	0,183	0,184	0,183
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{10}$	P..........	35	60	80	95
	q..........	0,436	0,431	0,434	0,434
$\frac{p}{p'} = 1$	P..........	65	80	95	
	q..........	2,385	2,370	2,399	

Enfin, voici un dernier exemple fourni par un mélange de sulfate de potasse et d'acétate de zinc, mélange où les acides sont distincts, mais qui peut néanmoins être soumis à l'expérience, car il ne s'y produit aucune double décomposition :

Sulfate de potasse, acétate de zinc.

$\frac{p}{p'} = \frac{1}{10}$	P..........	55	70	80	90
	q..........	1,048	1,039	1,041	1,040
$\frac{p}{p'} = \frac{1}{2}$	P..........	80	85	94	
	q..........	3,816	3,824	3,813	
$\frac{p}{p'} = 1$	P..........	85	90	94	
	q..........	5,715	5,726	5,748	
$\frac{p}{p'} = 4$	P..........	89	93	95	
	q..........	9,152	9,127	9,075	

On voit que l'indépendance de q par rapport à P est bien justifiée et dans des limites aussi étendues que possible.

Comme conclusion, nous tirons de tout ce qui précède que si p, p' et P varient d'une façon quelconque, toute formule donnant la valeur numérique du transport ne contiendra pas P et devra s'exprimer en fraction de $\frac{p}{p'}$.

En effet, si pour les expériences ci-dessus nous comparons $\frac{1}{q}$ à $\frac{p'}{p}$, nous verrons que, lorsque $\frac{p'}{p}$ augmente en progression arithmétique, il en est de même de $\frac{1}{q}$ et que l'on peut toujours poser

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{A}\left(1 + \frac{p'}{p}\right),$$

ou bien

$$q = A\,\frac{p}{p + p'},$$

A étant une constante spéciale au sel non électrolysé et indépendante de la nature du sel électrolysé, ce dernier n'agissant que par sa masse et non par sa nature.

Dans le Tableau suivant, le sel non électrolysé est seul indiqué. La troisième colonne indique la quantité trouvée par l'expérience; la quatrième donne la quantité calculée à l'aide de la formule ci-dessus, en prenant pour A la valeur indiquée dans la dernière colonne :

Sel.	$\frac{p}{p+p'}$.	q trouvé.	q calculé.	A.
$ZnSO^4$	$\frac{1}{31}$	0,332	0,330	10,23
	$\frac{1}{9}$	1,139	1,138	
	$\frac{1}{7}$	1,468	1,462	
	$\frac{1}{5}$	2,046	2,048	
	$\frac{1}{3}$	3,430	3,411	
	$\frac{1}{2}$	5,097	5,120	
	$\frac{3}{5}$	6,141	6,144	
	$\frac{2}{3}$	6,871	6,823	
	$\frac{3}{4}$	7,695	7,681	
	$\frac{4}{5}$	8,133	8,191	
	$\frac{8}{9}$	9,091	9,101	
	$\frac{12}{13}$	9,510	9,450	
$BaAz^2O^6$	$\frac{1}{41}$	0,392	0,394	16,21
	$\frac{1}{21}$	0,772	0,772	
	$\frac{1}{11}$	1,480	1,473	
	$\frac{1}{3}$	5,382	5,400	
	$\frac{1}{2}$	8,079	8,103	
KCl	$\frac{1}{51}$	0,092	0,093	4,77
	$\frac{1}{26}$	0,183	0,183	
	$\frac{1}{11}$	0,431	0,434	
	$\frac{1}{2}$	2,377	2,385	
K^2SO^4	$\frac{1}{11}$	1,042	1,040	11,45
	$\frac{1}{3}$	3,837	3,816	
	$\frac{1}{2}$	5,700	5,724	
$KAzO^3$	$\frac{1}{16}$	0,388	0,387	6,19
	$\frac{1}{9}$	0,685	0,688	
	$\frac{1}{2}$	3,089	3,097	
	$\frac{2}{3}$	4,112	4,130	
	$\frac{5}{6}$	5,194	5,162	

Sel.	$\frac{p}{p+p'}$.	q trouvé.	q calculé.	A.
$CaCl^2$	$\frac{1}{21}$	0,329	0,327	6,88
	$\frac{1}{5}$	1,386	1,376	
	$\frac{1}{2}$	2,851	2,805	
	$\frac{2}{3}$	4,581	4,587	
	$\frac{4}{5}$	5,538	5,505	
$NiSO^4$	$\frac{1}{11}$	0,936	0,926	10,19
	$\frac{1}{5}$	2,039	2,035	
	$\frac{1}{4}$	2,558	2,544	
	$\frac{2}{3}$	6,750	6,784	
$PbAz^2O^6$	$\frac{1}{13}$	1,653	1,649	21,43
	$\frac{1}{3}$	7,120	7,142	
	$\frac{2}{3}$	14,22	14,28	
	$\frac{5}{6}$	18,01	17,85	
$ZnAz^2O^6$	$\frac{1}{9}$	1,319	1,322	11,90
	$\frac{1}{3}$	3,942	3,966	
	$\frac{3}{5}$	7,108	7,140	
	$\frac{8}{9}$	10,715	10,688	
$Fe^2(SO^4)^3$	$\frac{1}{11}$	2,340	2,354	25,90
	$\frac{1}{5}$	5,212	5,180	
	$\frac{1}{3}$	8,681	8,633	
	$\frac{2}{3}$	17,19	17,27	
$MgCl^2$	$\frac{1}{10}$	0,617	0,614	6,144
	$\frac{1}{5}$	1,241	1,229	
	$\frac{1}{3}$	2,063	2,048	
	$\frac{2}{3}$	4,047	4,096	
$CoCl^2$	$\frac{1}{10}$	0,866	0,859	8,586
		1,713	1,717	
		2,881	2,862	
		5,690	5,724	

Tous ces sels étaient mis en présence de sels électrolysés ayant le même acide, excepté dans un cas suffisant pour montrer que la formule est générale, celui du sulfate de potasse auquel était mélangé de l'acétate de zinc.

Il est dit plus haut que le coefficient A ne dépend que du sel correspondant et non de l'autre sel en présence. En effet, voici les nombres obtenus pour A quand le sulfate de zinc est mis en présence des sels suivants :

Sulfate de cuivre	10,23
» de cadmium	10,17
» d'argent	10,21

Voici un Tableau analogue pour l'azotate de baryte :

Azotate de zinc	16,17
» de cuivre	16,10
» de nickel	16,25
» d'argent	16,21

Nous pouvons maintenant répondre à l'objection contre l'existence d'un transport des sels non électrolysés, objection qui attribuerait ce transport à un dépôt de zinc sur la cathode (dans un mélange de sulfate de zinc et de cuivre), puis à la substitution de ce zinc au cuivre du sulfate de cuivre. Pour cela ne mettons le sel de zinc en contact avec aucune des électrodes. A cet effet, prenons un tube en U muni à sa partie inférieure d'un robinet faisant communiquer les deux branches. Le robinet étant ouvert, versons un mélange de sulfates de cuivre et de zinc dont la composition soit connue, puis fermons le robinet. Alors, en prenant des précautions pour ne pas agiter et au moyen d'un tube effilé versons dans chaque branche une solution de sulfate de cuivre de densité inférieure à celle du mélange et fixons les électrodes au sommet de chaque branche. Ouvrons de nouveau le robinet pour le refermer immédiatement après l'électrolyse. L'ouverture du robinet n'a pas dû faire varier le niveau du liquide dans les deux branches, si elles ont été préalablement remplies de liquide jusqu'à la même hauteur.

En dosant la quantité de sulfate de zinc qui se trouve

dans la branche négative et connaissant la quantité de ce sel contenue primitivement, on a par différence le poids de sel qui a traversé, dans le sens du courant, les couches voisines du robinet, couches dont la composition est connue. Nous trouvons précisément une augmentation de sel de zinc égale à celle qui se serait produite si tout le liquide avait été de même composition que la partie inférieure. Ainsi dans le cas où nous faisons successivement $\frac{p}{p'}$ égal à $\frac{1}{6}$, 1, 2, nous trouvons pour q les valeurs

1,473, 5,137, 6,808,

tandis que les moyennes des valeurs trouvées précédemment sont

1,468, 5,119, 6,830 (1).

MÉLANGE DE PLUS DE DEUX SELS.

Dans le Chapitre précédent, le sel dont nous étudiions le transport n'était en présence que du sel électrolysé; nous devons à présent déterminer l'influence exercée sur le transport d'un sel non électrolysé, non seulement par le sel électrolysé, mais aussi par d'autres sels non électrolysés.

Supposons donc que dans une dissolution il y ait un mélange de plusieurs sels dont au moins deux ne soient pas décomposés pendant l'électrolyse et faisons varier les poids de ces deux sels afin de déterminer leur action réciproque.

Voici à quoi nous arrivons tout d'abord : quand on a deux sels non électrolysés placés dans un mélange quelconque d'autres sels, les quantités transportées de chacun des deux premiers sels, si leurs poids sont dans un rapport constant, varieront en valeur absolue, mais leur rapport restera constant.

---

(1) Cette expérience m'a été indiquée par M. Lippmann.

De plus, si nous faisons varier le rapport des poids des deux sels, nous trouverons alors que le rapport des quantités transportées est proportionnel à ce rapport des poids de sels.

Si maintenant nous cherchons à représenter le transport d'un sel par une formule générale, nous arrivons aux résultats suivants en nous guidant sur les deux lois ci-dessus et sur la formule applicable à un mélange de deux sels.

Soient p_a, p_b, p_c, ..., p_i, ..., p_n les poids des différents sels, le sel électrolysé compris. Soit q_i la quantité qui a été transportée du sel dont le poids est p_i. Nous pourrons poser

$$q_i = A_i \frac{p_i}{p_a + p_b + p_c + \ldots + p_i + \ldots + p_n}.$$

Cette formule absolument générale a été vérifiée pour des valeurs de n relativement élevées; le cas le plus complexe fut celui de l'azotate de baryte mis en présence de sept autres azotates, ce qui faisait en tout huit sels dans une même dissolution.

A_i est un coefficient qui ne dépend que de la nature du sel correspondant et non de celle des autres sels. De plus il a la même valeur, que le nombre total des sels soit réduit à deux ou soit plus élevé.

En remarquant que cette formule est la généralisation de celle donnée pour les mélanges de deux sels, nous pourrons conclure, et nous y reviendrons plus loin, que le transport d'un sel est influencé de la même manière par un sel électrolysé que par un sel non électrolysé. D'ailleurs, comme précédemment, le poids de l'eau n'a aucun effet sur le phénomène.

Dans les Tableaux suivants, le premier sel cité est celui dont le transport est indiqué, le dernier est celui qui est décomposé; quelquefois les deux derniers sels sont décom-

posés simultanément, mais il suffit que le premier reste intact. La deuxième colonne indique le détail du dénominateur de la formule précédente; le poids du premier sel pris pour unité n'est pas indiqué. La quatrième colonne donne le résultat que fournit la dernière formule en prenant pour A les nombres de la colonne suivante :

Azotates de baryte, potasse, cuivre.

$\frac{p_i}{p_a+\ldots+p_i+\ldots+p_n}$.	$p_a+\ldots+p_n$.	q trouvé.	q calculé.	A.
$\frac{1}{20}$	4 + 15	0,806	0,812	16,23
	7 + 12	0,813		
	10 + 9	0,810		
	13 + 6	0,815		
$\frac{1}{10}$	2 + 7	1,627	1,623	
	4 + 5	1,628		
	5 + 4	1,615		
$\frac{1}{5}$	1 + 3	3,254	3,246	
	1,5 + 2,5	3,243		
	2 + 2	3,268		
	2,5 + 2,5	3,240		
$\frac{1}{2}$	0,1 + 0,9	8,104	8,115	
	0,5 + 0,5	8,162		
$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{9}+\frac{2}{9}$	12,23	12,17	
	$\frac{2}{9}+\frac{1}{9}$	12,14		

Azotates de baryte, potasse, soude, zinc, magnésium, cobalt, cuivre, argent.

$\frac{p_i}{p_a+\ldots+p_i+\ldots+p_n}$.	$p_a+\ldots+p_n$.	q trouvé.	q calculé.	A.
$\frac{1}{60}$	5 + 9 + 7 + 3 + 9 + 10 + 16	0,269	0,279	16,19
	8 + 11 + 15 + 12 + 4 + 6 + 3	0,265		
$\frac{1}{20}$	0,8 + 0,8 + 0,7 + 2 + 1 + 3 + 10,7	0,821	0,810	
	5 + 6 + 1 + 1 + 0,5 + 3 + 2,5	0,804		
$\frac{1}{10}$	0,2 + 2 + 0,35 + 0,75 + 3 + 0,8 + 1,9	1,658	1,619	
	1 + 1 + 0,6 + 1 + 0,3 + 0,2 + 4,9	1,620		
$\frac{1}{2}$	0,2 + 0,1 + 0,1 + 0,1 + 0,06 + 0,04 + 0,4	8,083	8,095	
	0,1 + 0,3 + 0,1 + 0,2 + 0,02 + 0,08 + 0,2	8,080		
	0,05 + 0 + 0,15 + 0,1 + 0,4 + 0,2 + 0,1	8,337		
$\frac{2}{3}$	0,01 + 0,01 + 0 + 0 + 0,08 + 0,1 + 0,3	10,85	10,79	
	0,1 + 0 + 0 + 0,06 + 0,2 + 0,04 + 0,1	11,20		

Sulfates de zinc, soude, magnésium, cuivre.

$\frac{p_i}{p_a+\ldots+p_i+\ldots+p_n}$.	$p_a+\ldots+p_n$.	q trouvé.	q calculé.	A.
$\frac{1}{15}$ ……	2 + 7 + 5	0,683	0,681	10,22
	3 + 2 + 9	0,684		
	6 + 1 + 7	0,672		
	8 + 3 + 3	0,676		
$\frac{1}{10}$ ……	1 + 1 + 7	1,018	1,022	
	3 + 1 + 5	1,019		
	5 + 2 + 2	1,055		
$\frac{1}{4}$ ……	0,4 + 0,5 + 2,1	2,589	2,555	
	0,8 + 0,2 + 2	2,562		
	0 + 2 + 1	2,528		
$\frac{1}{2}$ ……	0,2 + 0,1 + 0,7	5,120	5,110	
	0,1 + 0,4 + 0,5	5,147		
	0,5 + 0,3 + 0,2	5,041		
	0,3 + 0,1 + 0,6	5,108		
	0,08 + 0,08 + 0,34	6,899	6,813	
	0,03 + 0,47 + 0	6,803		
	0,1 + 0,4 + 0	6,885		

Chlorures de calcium, sodium, zinc, cuivre.

$\frac{p_i}{p_a+\ldots+p_i+\ldots+p_n}$.	$p_a+\ldots+p_n$.	q trouvé.	q calculé.	A.
$\frac{1}{10}$ ……	1 + 1 + 7	0,712	0,691	6,91
	3 + 1 + 5	0,690		
	4 + 3 + 2	0,697		
$\frac{1}{4}$ ……	1 + 1 + 1	1,716	1,727	
	0,6 + 0,4 + 2	1,730		
	0,1 + 2 + 1,9	1,705		
$\frac{2}{3}$ ……	0,07 + 0,06 + 0,37	4,609	4,606	
	0,03 + 0,1 + 0,37	4,593		
	0,2 + 0,12 + 0,18	4,701		

Ces quelques exemples suffisent pour montrer l'exactitude de notre formule. Nous n'avons cité que des mélanges

de sels de même acide; en voici un où l'acide de l'un des sels est différent de celui des autres sels.

Sulfates de potasse et de cadmium, acétate de zinc et sulfate de cuivre.

$\frac{p_i}{p_a+\ldots+p_i+\ldots+p_n}$.	$p_a+\ldots+p_n$.	q trouvé.	q calculé.	A.
$\frac{1}{10}$	2 + 1 + 6	1,139	1,141	11,44
	3 + 2 + 4	1,150		
	1 + 6 + 2	1,154		
$\frac{1}{6}$	1 + 1 + 3	1,886	1,907	
	0 + 3 + 2	1,924		
	1 + 2,5 + 1,5	1,911		
$\frac{1}{2}$	0,2 + 0,4 + 0,4	5,753	5,720	
	0,6 + 0,1 + 0,3	5,682		
$\frac{2}{3}$	0,05 + 0,15 + 0,3	7,524	7,627	
	0,3 + 0,05 + 0,15	7,610		

Nous voyons donc que la formule précédente s'applique aussi bien aux mélanges de sels à acides distincts qu'à ceux dans lesquels l'acide est le même. Nous remarquerons pourtant qu'il se produit de doubles décompositions dans le dernier mélange étudié; ainsi par réaction, entre le sulfate de cadmium et l'acétate de zinc, il se forme une certaine quantité de sulfate de zinc et d'acétate de cadmium, mais comme le sulfate de potasse reste inaltéré, son transport n'est pas modifié. En effet, dans notre formule, les sels, autres que celui dont le transport est étudié, n'entrent que par la somme de leurs masses; or cette somme reste évidemment constante, malgré les doubles décompositions qui s'effectuent.

SELS ÉLECTROLYSÉS.

Nous avons vu avec quelle généralité s'applique la formule du transport des sels non électrolysés et nous avons remarqué qu'au dénominateur de cette formule le poids

du sel électrolysé y entre de la même manière que celui des autres sels. En d'autres termes, le transport d'un sel est influencé par la présence d'un sel électrolysé au même titre que par la présence d'un autre sel. En conséquence, il était à présumer qu'à son tour un sel électrolysé devait subir le transport défini par les formules du Chapitre précédent; c'est précisément ce que nous allons prouver.

Il est nécessaire de revenir sur le transport des ions. Considérons une dissolution de sulfate de cuivre; nous savons que, du fait de l'électrolyse, la quantité de cuivre augmente peu à peu vers l'électrode négative (celui qui est déposé sur cette électrode étant compté). Hittorf explique ce phénomène en admettant un transport de cuivre dans le sens du courant et d'acide sulfurique dans le sens inverse. Or il peut se faire que ce phénomène soit le résultat d'un transport de cuivre dans le sens du courant, d'acide dans le sens inverse, et de sulfate de cuivre sans séparation de ses éléments dans l'un ou l'autre sens. Cette dernière hypothèse, qui est aussi admissible que celle de Hittorf, ne peut pas être vérifiée lorsqu'on n'étudie qu'une dissolution de sulfate de cuivre. Il n'en est pas de même si au sulfate de cuivre nous ajoutons du sulfate de zinc; car, par l'adjonction de ce sel, il va se produire des variations dans l'augmentation du cuivre, à l'électrode négative, qui nous permettront d'approfondir les lois de cette augmentation. Nous démontrerons en effet que le poids de sulfate de cuivre correspondant à l'augmentation totale du cuivre à l'électrode négative est la somme de deux autres poids, l'un indépendant de la quantité de sulfate de zinc, et l'autre se représentant par une formule identique à la formule du transport des sels non électrolysés.

En général, supposons un mélange de plusieurs sels. Soit p_e le poids du sel électrolysé (comme toujours, nous supposons les sels anhydres); soit q_e la quantité de ce sel correspondant à l'augmentation de la cation dans la partie

négative, nous pouvons toujours poser

$$q_e = q'_e + A_e \frac{p_e}{p_a + \ldots + p_e + \ldots + p_n}.$$

Dans cette formule, A_e est un coefficient obtenu à l'aide de la formule de transport des sels non électrolysés en se mettant dans le cas où cette formule est applicable au sel que nous considérons. Il est évident que nous pouvons toujours écrire l'équation ci-dessus, mais pour qu'elle ait sa raison d'être, il faut que nous donnions la signification du terme q'_e, qui n'est qu'un terme calculé. Ce terme q'_e, spécial aux sels électrolysés, dépend seulement du rapport du poids du sel correspondant au poids de l'eau de la dissolution : il est absolument indépendant des autres sels de la dissolution.

Cette propriété du terme q'_e d'être constant, pour un rapport donné du poids du sel au poids de l'eau, lorsque la quantité des autres sels varie, nous permet de calculer A_e autrement que par la manière indiquée ci-dessus. En effet, si nous faisons deux expériences avec deux poids p_a différents, nous aurons deux équations aux deux inconnues q'_e et A_e.

Nous voyons que si la dissolution ne contient que le sel électrolysé, la formule se réduit à

$$q_e = q'_e + A_e;$$

cette forme explique pourquoi dans ce cas nous n'aurions pu mettre en évidence les deux transports indiqués, puisque le second terme est constant.

Le terme q'_e, comme nous venons de le dire, n'est une fonction que de $\frac{p_e}{P}$, P étant le poids de l'eau; mais il paraît difficile de le représenter par une formule; en tout cas, il n'est pas aussi simple que le second terme.

Quant à la signification physique du terme q'_e, nous

pouvons dire à son sujet ce que nous avons dit à propos de l'interprétation de Hittorf sur le transport des ions ; nous pouvons supposer que le poids de la cation qu'il représente s'est transporté indépendamment de l'anion ou bien qu'il est composé de deux parties, l'une représentant un transport du sel, et l'autre représentant un transport de la cation. Il nous est impossible de dire quelle hypothèse nous devons admettre.

Dans les Tableaux suivants, le dernier sel énoncé est le sel électrolysé, celui de poids p_e. En prenant ce poids pour unité, la deuxième colonne donne les poids des autres sels dans l'ordre où ils sont indiqués. Le signe o signifie que le sel correspondant n'entre pas dans la dissolution. Les nombres de la colonne q'_e ont été obtenus en soustrayant de q_e les seconds termes des formules précédentes, ces derniers étant calculés au moyen de la valeur de A_e donnée par la dernière colonne.

Sulfates de potasse, zinc, nickel, cuivre.

$\frac{p_e}{P}$.	$p_a + \ldots + p_n$.	q_e.	q'_e.	A_e.
$\frac{1}{12}$	0 + 0 + 0	22,33	12,13	10,20
	0,3 + 0,4 + 0,3	17,34	12,24	
	0 + 0 + 1	17,19	12,09	
$\frac{1}{16}$	0 + 0 + 0	23,05	12,85	
	1 + 0 + 0	18,02	12,92	
	1 + 0,5 + 0,5	16,11	12,71	
	0,2 + 0,2 + 0,1	19,76	12,96	
$\frac{1}{20}$	0 + 0 + 0	24,08	13,88	
	0,7 + 0,3 + 1	18,77	13,67	
	1,5 + 2,5 + 2	15,01	13,56	
$\frac{1}{30}$	0 + 0 + 0	26,07	15,87	
	3 + 1 + 0	17,89	15,79	
	1 + 8 + 2	16,85	16,00	
$\frac{1}{8}$	0 + 0 + 0	21,38	11,18	
	0,4 + 0,6 + 0	16,16	11,06	
	0 + 1 + 0,5	15,17	11,09	

Azotates de potasse, baryte, zinc, plomb.

$\frac{p_e}{P}$.	$p_a + \ldots + p_n$.	q_e.	q'_e.	A_e.
$\frac{1}{3}$	0 + 0 + 0	77,55	56,12	21,43
	0,4 + 0,2 + 1,4	62,85	55,71	
	0,2 + 0,2 + 0,1	69,96	55,68	
$\frac{1}{6}$	0 + 0 + 0	78,41	56,98	
	0,3 + 0,2 + 0,5	68,01	57,30	
	0,8 + 0,2 + 1	63,27	56,13	
$\frac{1}{20}$	0 + 0 + 0	78,79	57,36	
	0 + 1 + 1	64,16	57,02	
	0,8 + 0,7 + 0,5	64 87	57,73	

Chlorures de potassium, baryum, magnésium, zinc.

$\frac{p_e}{P}$.	$p_a + \ldots + p_n$.	q_e.	q'_e.	A_e.
$\frac{1}{4}$	0 + 0 + 0	6,841	— 2,127	8,968
	0.3 + 0.2 + 0,5	2,376	— 2,108	
	0,2 + 0,4 + 1,4	0,896	— 2,094	
$\frac{1}{15}$	0,2 + 0.1 + 0,3	11,96	6,044	
	2 + 2 + 3	7,242	6,121	

Sulfates de potasse et de soude, acétate de zinc.

$\frac{p_e}{P}$.	$p_a + \ldots + p_a$.	q_e.	q'_e.	A_e.
$\frac{1}{5}$	0 + 0	23,65	11,90	11,75
	0,3 + 0,2	19,60	11,76	
	0,4 + 0,6	17,82	11,95	
$\frac{1}{10}$	0 + 0	23,05	11,31	
	0,8 + 1,2	15,13	11,22	
	0,8 + 3,2	13,39	11,04	

Nous voyons donc que q'_e ne dépend aucunement des sels non électrolysés, mais seulement du rapport $\frac{p_e}{P}$.

Dans tous les mélanges ci-dessus, un sel seulement était décomposé; mais nous pouvons employer des mélanges

tels qu'il se dépose sur la cathode deux métaux à la fois. Dans ce cas, nous trouvons que q'_e est proportionnel au poids déposé du métal correspondant, c'est-à-dire à la quantité d'électricité qui aurait été nécessaire pour déposer ce poids de métal d'une dissolution pure de l'un de ses sels.

Dans les Tableaux suivants, les deux derniers sels sont les deux sels électrolysés, et le Tableau se rapporte toujours au dernier sel énoncé. Les valeurs de q'_e ont, comme précédemment, été calculées en soustrayant de q_e trouvé expérimentalement le terme

$$A_e \frac{p_e}{p_a + \ldots + p_e + \ldots p_n}.$$

Le terme f indique de quelle fraction d'équivalent le métal du dernier sel s'est déposé, pendant que dans un voltamètre placé dans le circuit, il s'est déposé 1 équivalent d'argent ou de cuivre.

Azotates de baryte, potasse, argent, cuivre.

$\frac{p_e}{P}$.	q_e.	q'_e.	f.	$\frac{q'_e}{f}$.
$\frac{2}{3}$	27,95	22,01	1	22,01
	20,37	17,97	0,827	21,73
	18,49	11,75	0,542	21,68
$\frac{1}{2}$	30,23	22,31	1	22,31
	24,56	16,48	0,746	22,10
	14,92	11,88	0,529	22,49
	13,28	7,19	0,318	22,61
	8,41	2,63	0,117	22,54
$\frac{1}{10}$	31,76	25,82	1	25,82
	23,40	21,24	0,814	26,10
	21,62	17,58	0,675	26,05
	10,15	6,37	0,248	25,71

Azotates de baryte, potasse, cuivre, plomb.

$\frac{p_e}{P}$.	q_e.	q'_e.	f.	$\frac{q'_e}{f}$.
$\frac{1}{3}$	62,40	55,72	1	55,72
	32,18	26,54	0,481	55,17
$\frac{1}{5}$	62,17	56,63	1	56,63
	41,58	30,43	0,532	57,20
$\frac{1}{20}$	59,91	57,29	1	57,29
	41,62	34,50	0,608	56,74
	20,13	15,65	0,273	57,31

Dans ces dernières expériences, la cathode était en platine, afin de permettre l'analyse du dépôt métallique.

En définitive, nous voyons donc que le transport q_e peut être considéré comme composé de deux autres transports; l'un est identique à celui des sels non électrolysés; l'autre est corrélatif de la décomposition du sel, est proportionnel à cette décomposition et, de plus, n'est pas altéré par l'adjonction de nouveaux sels supposés anhydres.

Ceci peut servir à une application. Quand on électrolyse un mélange de deux sels, l'un de potassium et l'autre de sodium, par exemple les deux chlorures, le liquide devient alcalin vers l'électrode négative. L'analyse, sans aucune considération, ne peut nous apprendre quel est le sel qui a été électrolysé. Si au contraire nous examinons la manière dont se fait le transport de chacun des deux sels, il est facile de connaître celui qui a subi l'action décomposante du courant. Ainsi, dans une expérience où les deux sels étaient à parties égales, c'est le chlorure de potassium qui s'est transporté suivant la loi établie pour les sels non électrolysés; le sel de sodium a donc subi entièrement l'influence électrolytique. Dans une autre expérience où le mélange contenait 3 parties de chlorure de potassium pour 1 de chlorure de sodium, le transport du premier était un peu plus fort que ne l'indiquerait la formule à un seul terme; par conséquent les deux sels étaient

à la fois décomposés. On pourrait savoir dans quelle proportion : il suffirait pour cela d'étudier pour l'un quelconque des deux sels le terme q'_e défini comme ci-dessus.

Il convient de placer ici l'étude d'un cas intéressant qui m'a été indiqué par M. Bouty : c'est celui du transport d'un sel non décomposé par le courant et qui pourtant soit le seul sel servant au passage de ce courant. Pour cela, prenons le tube en U qui nous a servi précédemment, mettons au fond une dissolution de sulfate de zinc, afin d'étudier son transport, et par-dessus dans les deux branches du sulfate de cuivre où nous placerons les deux électrodes. Nous trouvons alors que le transport du sulfate de zinc est le même que dans le cas où ce sel serait seul électrolysé. Si maintenant nous ajoutons peu à peu du sulfate de cuivre au sulfate de zinc, nous reconnaîtrons que la valeur du transport du sel de zinc s'approche rapidement de celle qui est exprimée par la formule

$$q = A \frac{p}{p+p'}.$$

Si le sel de zinc est remplacé par de l'azotate de plomb et le sulfate de cuivre par l'azotate, cette valeur du transport des sels non électrolysés est bien moins rapidement atteinte, ainsi qu'on le voit par le Tableau suivant, dans lequel P désigne le poids de l'eau, p celui du sel de zinc ou de plomb, p' celui du sel de cuivre, q le transport étudié et q_e celui qui a lieu quand le sel correspondant est seul électrolysé.

Sel.	$\frac{p}{P}$.	$\frac{p'}{p}$.	q.	$A\frac{p}{p+p'}$.	q_e.
$ZnSO^4$	$\frac{1}{4}$	∞	17,61		17,74
		$\frac{1}{1000}$	17,38	10,22	
		$\frac{1}{200}$	15,04	10,17	
		$\frac{1}{100}$	12,93	10,12	
		$\frac{1}{50}$	10,85	10,03	
		$\frac{1}{30}$	9,86	9,90	

Sel.	$\frac{p}{P}$.	$\frac{p'}{p}$.	q.	$A\frac{p}{p+p'}$.	q_c.
$ZnSO^4$..........	$\frac{1}{10}$	∞	19,90		19,76
		$\frac{1}{200}$	16,35	10,17	
		$\frac{1}{30}$	10,01	9,90	
$PbAz^2O^6$.......	$\frac{1}{5}$	∞	78,02		77,64
		$\frac{1}{50}$	51,23	20,01	
		$\frac{1}{10}$	23,75	19,48	

Nous pouvons donc conclure que le mouvement des molécules du sulfate de zinc est le même dans l'expérience précédente que lorsque les électrodes touchent ce sel, c'est-à-dire que le transport q est composé d'un transport du sel correspondant à la quantité $A\frac{p}{p+p'}$, joint au transport que nous avons étudié sous le nom de transport des *ions*. Si l'on admet l'interprétation de Hittorf, le poids de sulfate de zinc représenté par la différence

$$q - A\frac{p}{p+p'}$$

provient d'un transport de l'ion positif zinc que nous ne trouvons pas à l'état libre, mais à l'état de sulfate, car il s'est combiné avec une quantité équivalente de l'ion négatif SO^4 provenant du sulfate de cuivre et dont le transport s'effectuait en sens inverse de celui du zinc.

RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS A.

Quand on compare entre eux les coefficients A caractéristiques de différents sels, on arrive à la conclusion très remarquable qu'ils sont proportionnels aux poids moléculaires de ces différents sels supposés anhydres.

Ainsi prenons pour poids moléculaire du zinc le nombre 65, ce qui donne 161 pour celui du sulfate. Soit A_z le coefficient relatif à ce dernier sel, si l'on multiplie le

coefficient A d'un autre sel par

$$\frac{161}{A_z},$$

on obtient le poids moléculaire de ce dernier sel. Dans le Tableau suivant, on donne les poids moléculaires ainsi calculés en regard de ceux donnés par les traités de Chimie.

Les coefficients A ont été obtenus, pour la plupart, en considérant les sels non électrolysés, excepté pour quelques sels tels que le nitrate d'argent, pour lesquels on s'est servi de la formule du transport des sels électrolysés.

Sels.	Poids moléculaires.	Résultats calculés.
K^2SO^4	174	180,4
$KAzO^3$	101	97,4
KCl	74,5	75
KBr	119	121,5
Na^2SO^4	142	147,3
$NaAzO^3$	85	85,3
NaCl	58,5	60,9
$Ba(AzO^3)^2$	261	254,8
$BaCl^2$	208	213
$Ca(AzO^3)^2$	164	168,5
$CaCl^2$	111	108,2
$MgSO^4$	120	125,9
$MgCl^2$	95	96,6
$Al^2(SO^4)^3$	343	347,9
$Fe^2(SO^4)^3$	400	407,2
$FeSO^4$	152	159
$Zn(AzO^3)^2$	189	187,1
$ZnCl^2$	136	141
$MnSO^4$	151	150,2
$NiSO^4$	155	160,2
$CoCl^2$	130	135,1
$Pb(AzO^3)^2$	331	337,3
$CdSO^4$	208	202,7
$AgAzO^3$	170	176
$(C^2H^3O^2)^2Zn$	181	184,8
$CuSO^4$	159	160,4
$Cu(AzO^3)^2$	187	186,8

On remarquera qu'il y a une certaine divergence entre les deux colonnes. Doit-il en être rigoureusement ainsi, c'est-à-dire dans les conditions où nous avons opéré, les coefficients A ne sont-ils pas rigoureusement proportionnels aux poids moléculaires des sels correspondants, ou bien cette divergence est-elle due aux erreurs d'expérience?

Ces deux hypothèses doivent être admises à la fois, car la dernière ne peut suffire à expliquer cette inégalité pour certains sels. Ainsi, pour l'azotate de baryte dont le dosage peut se faire avec grande précision, il est impossible d'admettre que la différence 261 — 254,8 provienne simplement des erreurs, surtout à cause du grand nombre d'observations qui ont été faites, toutes donnant un nombre voisin de 254,8 et non de 261 et dans les conditions les plus diverses, sous le rapport de la quantité et de la nature des sels en présence.

On doit accepter l'hypothèse que, dans les diverses expériences, les sels étudiés n'étaient pas dans les conditions nécessaires pour que la comparaison des observations se fît avec la plus grande simplicité. D'ailleurs ceci est réel pour la température. En faisant des observations aux environs de 12° et de 100°, on observe toujours que A est légèrement plus fort à cette dernière température, mais que l'augmentation n'est pas proportionnelle au poids moléculaire du sel correspondant. Ainsi, pour l'azotate de baryte, A passe de 254,8 à 256,1, et pour le sulfate de zinc de 161 à 162,9. Par conséquent, la loi précédente serait-elle rigoureusement vraie à 12°, qu'elle ne le serait plus à 100°; il est donc évident qu'elle ne l'est pas non plus à 12°. En d'autres termes, si les coefficients A sont proportionnels aux poids moléculaires, ceci n'a lieu qu'à une température ou dans des limites de température déterminées, mais inconnues.

On voit donc que A doit être considéré comme une

fonction du poids moléculaire de la température et probablement de plusieurs autres variables.

SELS AMMONIACAUX.

Nous n'avons pas encore parlé des sels ammoniacaux, parce qu'ils forment une classe à part par rapport aux formules de leur transport et de celui des sels métalliques en présence.

Si l'on étudie un mélange de deux sels dans lequel le sel ammoniacal est le seul sel non électrolysé, on verra qu'en désignant par p et p_e les poids du sel ammoniacal et du second sel, le transport q du premier est représenté par

$$q = A \frac{p}{cp + c_e p_e},$$

A, c et c_e étant trois constantes, dont l'une est arbitraire. Si l'on fait c_e égal à l'unité, on obtient alors ce résultat très intéressant qu'en faisant varier la nature du sel métallique seulement, A et c restent constants. Si, de plus, on étudie le transport du sel électrolysé, on trouve, en employant les mêmes notations que précédemment et en donnant à c sa valeur quand on fait c_e égal à l'unité, la formule suivante

$$q_e = q'_e + A_e \frac{p_e}{p_e + cp},$$

où q'_e et A_e ont les valeurs trouvées précédemment dans l'étude des sels électrolysés.

Dans tous les transports étudiés jusqu'ici, tout sel métallique ou ammoniacal est donc caractérisé par une constante dont la valeur est égale au rapport des deux coefficients de son poids au numérateur et au dénominateur de la formule exprimant ce transport. Ceci devient surtout général si l'on a un mélange de plus de deux sels parmi lesquels un sel ammoniacal; soient p le poids de ce dernier et p_a,

$p_b, \ldots, p_n$ les poids des autres sels. Le transport q_i de l'un de ces sels (en le supposant non électrolysé) et le transport q du sel ammoniacal peuvent se représenter par les formules

$$q_i = A_i \frac{p_i}{p_a + \ldots + p_i + \ldots + p_n + cp},$$

$$q = A \frac{p}{p_a + \ldots + p_i + \ldots + p_n + cp},$$

dans lesquelles A_i, A et c ont les mêmes valeurs que dans toutes les autres formules déjà indiquées.

Si maintenant on compare les nombres obtenus pour les sels ammoniacaux on trouve que tous les coefficients c sont égaux au nombre 0,781, les expériences ayant porté sur le sulfate, l'azotate et le chlorhydrate d'ammoniaque.

Pour les coefficients A nous trouvons, comme pour les sels métalliques, qu'ils sont proportionnels au poids atomique du sel correspondant, mais à la condition qu'ils ne soient comparés qu'entre eux, le rapport de A au poids atomique étant le même pour les sels métalliques entre eux et pour les sels ammoniacaux entre eux, mais étant différent pour ces deux classes de sels. Pour la première classe, ce rapport, d'après un grand nombre de moyennes est de 0,0636, pour la deuxième classe 0,033.

Les poids moléculaires du sulfate, chlorhydrate et azotate d'ammoniaque sont

132	53,5	80

les nombres trouvés en multipliant les coefficients A par 0,033 sont

126,8	51,4	82,5

Dans l'exemple suivant, le mélange est formé d'azotates d'ammoniaque, de baryte et de zinc. Le poids du premier sel étant pris pour unité, soient p_1 et p_2 les poids des autres

sels. Soient q et q_1 les transports des azotates d'ammoniaque et de baryte.

	q		q_1	
$p_1 + p_2$.	trouvé.	calculé.	trouvé.	calculé.
2+ 8	0,255	0,256	3,017	3,005
5+ 5	0,260	0,256	7,459	7,514
1+ 4	0,482	0,477	2,796	2,803
3+ 2	0,475	0,477	8,309	8,408
0, 2+0,8	1,518	1,547	1,826	1,820
0, 4+0,7	1,458	1,465	3,493	3,446
0,10+0,15	2,719	2,673	1,566	1,573
0,18+0,07	2,684	2,673	2,837	2,825
0,02+0,08	3,151	3,127	0,371	0,367
0,04+0,07	2,997	3,093	0,720	0,728
0,02+0,03.......	3,401	3,315	0,392	0,390

Le transport des sels ammoniacaux est donc le même que celui des sels métalliques, si ce n'est qu'il existe des coefficients particuliers à chacune de ces deux sortes de sels. A ce sujet, on peut remarquer qu'il est permis de supposer que les coefficients des poids des sels métalliques au dénominateur de chaque formule ne sont peut-être pas tous rigoureusement égaux, ce qui serait encore une raison pour laquelle on ne trouverait pas pour A des nombres tout à fait proportionnels aux poids moléculaires.

COMPOSÉS NON SALINS.

Jusqu'ici nous n'avons pris que des sels comme corps conducteurs non électrolysés, nous pouvons en prendre d'autres tels que les acides. Nous allons étudier l'influence que les acides exercent sur le transport des sels, ensuite nous parlerons du transport de ces acides.

Le transport d'un sel dans un mélange diminue toujours par l'adjonction d'un nouveau sel, puisque dans toutes les formules déjà indiquées le dénominateur seul est alors augmenté. De même le transport d'un sel diminue si l'on ajoute

un acide, mais il n'est plus possible d'exprimer de la même façon ce nouveau transport : il faut absolument recourir à une expression plus compliquée, à une formule empirique.

Soient p_a, p_b, ... les poids des sels du mélange et p celui de l'acide libre, qui doit être le même que celui des sels. Le transport q_i d'un sel quelconque non électrolysé de poids p_i peut se représenter par la formule

$$q_i = \mathrm{A}_i \frac{p_i}{p_a + \ldots + p_i + \ldots + p_n + \mathrm{R}},$$

dans laquelle A_i possède la même valeur qu'au cas où il n'y a pas d'acide libre. Le terme R est un terme dû à la présence de cet acide, qui représente ainsi son influence sans altérer le coefficient A_i. Pour les sels métalliques ou ammoniacaux, R est proportionnel au poids du sel correspondant nouvellement ajouté ; mais ici R n'est pas proportionnel au poids de l'acide, il peut approximativement se représenter par la formule

$$\mathrm{R} = cp(1 + c'p),$$

en déterminant c et c' par deux expériences. La formule suffit entre ces deux expériences, au delà il faudrait ajouter encore un terme positif en p^3 et poser

$$\mathrm{R} = cp(1 + c'p + c''p^2);$$

mais ceci ne présente aucun intérêt.

Quant au transport de l'acide même, il est toujours faible et se représente avec assez d'exactitude par cette formule

$$q = \mathrm{A} \frac{\mathrm{R}}{p_a + \ldots + p_i + \ldots + p_n + \mathrm{R}},$$

dans laquelle R a la même valeur que ci-dessus. A est un terme dépendant de la nature de l'acide, comme les coefficients qui sont contenus dans l'expression empirique de R.

Pour donner les valeurs numériques de A, c et c', il est nécessaire, comme le poids p est au second degré, de préciser dans quelles conditions de mesures on opère. Supposons d'abord que le poids p corresponde aux poids de l'acide exprimé par les formules

$$SO^4H^2, \quad AzO^3H, \quad HCl,$$

pour les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. Les quantités $p_a, \ldots, p$ et p_n désignant les poids en grammes des composés correspondants, leur somme étant supposée égale à 100gr, on aura pour les valeurs du coefficient A relatif aux trois acides énoncés et dans le même ordre

	1,08	5,7	2,1
pour c			
	0,52	0,21	0,19
enfin pour c'			
	0,0061	0,0018	0,0054

Nous devons remarquer que, dans les dernières formules, ce qui est empirique n'est pas leur forme générale, mais simplement la détermination algébrique de R.

L'exemple contenu dans le Tableau suivant est fourni par un mélange de chlorure de baryum, de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique. Les poids p_1 et p_2 sont relatifs aux deux chlorures; q désigne le transport de l'acide et q_1 celui du chlorure de baryum.

	q		q_1	
p_1+p_2.	trouvé.	calculé.	trouvé.	calculé.
20+65....	0,072	0,073	3,035	3,061
30+50....	0,101	0,104	4,861	4,787
10+50....	0,274	0,277	1,920	1,923
40+10....	0,426	0,419	8,987	8,925
20+30....	0,422	0,419	4,449	4,463
10+20....	0,768	0,756	2,692	2,700
10+10....	1,029	1,040	3,080	3,068
5+10....	1,219	1,222	1,671	1,666

L'influence exercée par l'acide acétique sur le transport d'un sel est sensiblement nulle, ainsi que le transport même de cet acide.

En comparant entre eux les coefficients A relatifs aux trois acides ci-dessus, on n'aperçoit aucune relation entre ces coefficients et les poids moléculaires des acides correspondants. D'ailleurs nous avons vu que pour les sels métalliques et les sels ammoniacaux, les coefficients A étaient égaux aux produits des poids moléculaires par une constante différente pour ces deux sortes de sels; il peut en être de même pour chacun des trois acides étudiés, en sorte que, s'il y a bien une relation entre A et le poids moléculaire pour ces acides, il nous est impossible de la mettre en évidence.

La formule du transport d'un sel non électrolysé ne contient pas de terme relatif au poids de l'eau de la dissolution; il en est de même si l'on ajoute soit de l'alcool, soit de la glycérine, ou si la dissolution est faite dans l'alcool absolu. La présence de ces composés non conducteurs : eau, alcool, glycérine, etc., n'a donc aucune influence sur le transport des sels non électrolysés; quant à leur propre transport, il est tout à fait nul.

Il en est autrement pour les sels électrolysés; en effet, d'après ce qui a été vu, leur transport q_e dépend de deux transports, dont l'un dépend, suivant une fonction inconnue, du rapport des poids du sel et de l'eau; si donc on ajoute de l'alcool au mélange, ce dernier transport, que nous déterminions par le terme q'_e, devra dépendre aussi de la quantité d'alcool ajouté. C'est bien ce qui a lieu et la loi précédente se généralise : le terme q'_e ne dépend que des rapports entre le poids du sel et les poids de l'eau et de l'alcool; sa valeur ne varie pas par l'adjonction de nouveaux sels supposés anhydres et non électrolysables dans les conditions où l'on opère. Ainsi voici un exemple où le rapport du poids de l'eau au poids de l'alcool était

environ de $\frac{3}{2}$ et dans lequel les sels dissous furent de l'azotate de cuivre dont la proportion par rapport à l'eau ne variait pas, puis des azotates de chaux et de nickel; les rapports des poids des deux derniers sels variant dans les limites les plus étendues, on obtint successivement pour q'_e les valeurs très voisines

$$24,37, \qquad 24,15, \qquad 24,70.$$

CONCLUSION ET RÉSUMÉ.

Après avoir traité tous les cas possibles du transport que nous étudions, il serait intéressant d'établir une hypothèse rendant compte de tous ces faits, surtout du transport des sels métalliques non électrolysés, que nous avons exprimé en une formule très simple, mais cette hypothèse nous paraît bien difficile à concevoir. Nous devons toutefois de suite en écarter une très simple et qui se présente immédiatement à l'esprit : elle consisterait à supposer que le courant se partage entre les divers composés conducteurs du mélange comme entre des fils en dérivation sur les mêmes bornes, et que le transport de l'un de ces composés est proportionnel à la quantité d'électricité pour laquelle il a servi de conducteur. Il est facile de prouver que ce n'est pas la réalité; en effet, considérons seulement un mélange de deux sels métalliques neutres. Supposons que dans 1^{lit} il y ait m équivalents du premier sel et n du second. M. Bouty a montré qu'en appelant a la conductibilité spécifique d'une dissolution du premier sel contenant $m+n$ équivalents par litre et b la quantité analogue pour le second sel, on pouvait représenter la conductibilité du mélange par

$$\frac{ma+nb}{m+n},$$

$\frac{ma}{m+n}$ étant la part de conductibilité du premier sel, et $\frac{nb}{m+n}$ la part du second. De plus, si les dissolutions sont

très étendues et au moins pour certains sels, on a

$$a = b.$$

Donc, en appelant p et p' les poids des deux sels, e et e leurs équivalents et en représentant par 1 la conductibilité du mélange, les conductibilités de chacun des deux sels sont

$$\frac{\frac{p}{e}}{\frac{p}{e}+\frac{p'}{e'}} \quad \text{et} \quad \frac{\frac{p'}{e'}}{\frac{p}{e}+\frac{p'}{e'}}.$$

En multipliant ces deux rapports par la même quantité ee', on arrive à ce résultat que le transport du premier sel doit être proportionnel à

$$\frac{pe'}{pe'+p'e},$$

et celui du second à

$$\frac{p'e}{pe'+p'e}.$$

Or nous avons montré qu'en désignant par m le poids moléculaire du premier sel, son transport était proportionnel à

$$\frac{pm}{p+p'},$$

et celui du second à

$$\frac{p'm'}{p+p'}.$$

L'hypothèse considérée conduirait donc à des résultats erronés.

S'il y a pourtant réellement un partage du courant, il doit probablement se produire encore d'autres actions dans lesquelles entrent peut-être la masse et la nature des sels en présence.

En résumé, nous avons étudié un nouveau transport produit par le courant, transport qui s'exerce seul sur les

composés non électrolysés. L'étude de ce transport pour les sels non électrolysés nous a permis ensuite d'approfondir le phénomène connu sous le nom de *transport des ions*, et de montrer que ce dernier transport est composé du transport qui a lieu sur les sels non électrolysés, joint à un autre transport analogue à celui des ions. Quant à ce dernier transport, on peut, en admettant l'interprétation de Hittorf, le considérer comme provenant d'un transport séparé de chacun des ions, ou bien, comme le fait remarquer M. Bouty, comme provenant d'une séparation des ions en parties équivalentes aux deux électrodes jointe à un transport du sel lui-même sans séparation de ses parties.

Nous avons établi des formules très simples pour le transport des sels métalliques ou ammoniacaux, et nous avons montré qu'un composé quelconque était caractérisé dans ces formules par une constante toujours la même, quelle que soit l'expression donnée à ces formules et quels que soient les autres composés en présence; quant à cette constante, nous avons vu qu'elle était proportionnelle au poids moléculaire pour les sels métalliques entre eux et pour les sels ammoniacaux entre eux.

De toutes nos formules nous avons déduit ces conséquences générales :

Le transport d'un corps quelconque diminue toujours par l'adjonction d'un corps conducteur dans la dissolution du premier, et tout corps n'ayant aucune influence sur le transport d'un sel n'est lui-même pas transporté.

Enfin, dans certains cas où la simple analyse ne suffit pas, nous avons trouvé le moyen de connaître, dans un mélange de sels, celui ou ceux qui sont électrolysés.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LES ÉTATS ALLOTROPIQUES DE L'ARSENIC;

Par MM. BERTHELOT et ENGEL.

L'arsenic, comme le phosphore, le soufre, le tellure, le carbone et la plupart des métalloïdes, existe à l'état isolé sous plusieurs états isomériques distincts et spécialement sous l'état amorphe et sous l'état cristallisé. Les propriétés de ces deux états sont fort différentes : leur densité, notamment, varierait, d'après Geuther, de 5,727 (arsenic cristallisé) à 4,713 (arsenic amorphe noir). L'un de nous a fait une étude nouvelle et approfondie de l'arsenic amorphe et de ses conditions de production ([2]); il l'a obtenu notamment par un procédé facile et fructueux, en réduisant l'acide arsénieux par l'acide hypophosphoreux, réduction qui s'opère conformément aux prévisions de la Thermochimie. En effet, chaque atome d'oxygène (16^{gr}) qui suroxyde l'acide hypophosphoreux dégage de 83^{Cal} à 88^{Cal} (selon qu'il se forme de l'acide phosphorique ou phosphoreux); tandis que la réduction de l'acide arsénieux n'absorbe pour ce même poids d'oxygène que 49^{Cal}.

Nous avons pensé qu'il y avait quelque intérêt à chercher la chaleur mise en jeu dans la transformation de l'arsenic amorphe en arsenic cristallisé et à la comparer avec celle qui est développée dans les métamorphoses similaires des autres métalloïdes.

Cette transformation peut être produite directement sous l'influence de l'échauffement; mais il serait difficile de mesurer directement la chaleur dégagée ou absorbée, propre

---

([1]) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. I, p. 763.

([2]) Même Recueil, t. II, p. 194.

au phénomène ; de même qu'il arrive en général dans toutes les réactions qui nécessitent l'emploi d'une température supérieure à la température ambiante, et par conséquent l'introduction d'une source extérieure de chaleur.

Nous avons trouvé plus commode et plus rigoureux de faire entrer à froid l'arsenic, pris sous ses deux états, dans une même combinaison, au sein du calorimètre, de façon à l'amener à un état final identique. La différence entre les quantités de chaleur dégagées dans les deux cas représente précisément la chaleur nécessaire pour faire passer de l'un des états initiaux à l'autre cas ([1]). C'est ce que l'on réalise aisément, en traitant l'arsenic par le brome en présence de l'eau.

Dans ces conditions, il se forme uniquement de l'acide arsénique et de l'acide bromhydrique

$$As + Br^5 \text{ liquide} + 5HO + \text{eau} = AsO^5 \text{ étendu} + 5HBr \text{ étendu.}$$

La réaction est la même, soit en présence d'un excès de brome et en prolongeant la réaction jusqu'à dissolution totale de l'arsenic ; soit en présence d'un excès d'arsenic et en faisant disparaître entièrement le brome : le fait est connu d'ailleurs, et nous avons spécialement vérifié que, même dans le second cas, la liqueur filtrée ne renferme pas trace d'acide arsénieux.

Les deux procédés sont donc équivalents au point de vue chimique. Mais, au point de vue des mesures calorimétriques, il est préférable de détruire le brome par un excès d'arsenic, parce que cette réaction s'effectue presque immédiatement ; tandis que la dissolution intégrale de l'arsenic dans le brome en excès est beaucoup plus lente et comporte dès lors des corrections calorimétriques bien plus considérables. Ce procédé est d'ailleurs celui qui a été suivi par

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 23.

M. Thomsen pour étudier la chaleur d'oxydation de l'arsenic.

Une seule précaution est indispensable pour la rectitude des résultats, c'est de débarrasser absolument l'arsenic de toute trace d'acide arsénieux. Comme l'arsenic s'oxyde à l'air humide, dès la température ordinaire, il contient toujours à sa surface une dose plus ou moins notable d'acide arsénieux; acide qui est attaqué par le brome en même temps que l'arsenic métallique et changé de même en acide arsénique; mais la chaleur mise en jeu par un même poids de brome est fort différente dans les deux cas. Il est donc nécessaire d'opérer sur de l'arsenic bien débarrassé d'acide arsénieux. A cette fin, on lave l'arsenic amorphe à froid et rapidement, par décantation, avec de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que cette eau ne lui enlève plus d'acide arsénieux. On achève très promptement le lavage avec de l'eau distillée, saturée d'azote; puis on dessèche le produit dans le vide sur l'acide sulfurique.

Quant à l'arsenic métallique cristallisé, on le pulvérise d'abord finement, puis on le soumet aux mêmes traitements.

On place 500^{gr} d'eau dans le calorimètre, puis on y dépose un poids d'arsenic qui n'a pas besoin d'être connu très exactement, voisin de 4^{gr} par exemple. La marche du thermomètre étant notée avec soin pendant cinq minutes, on introduit dans le calorimètre une ampoule de verre, scellée, soigneusement pesée et contenant un poids de brome exactement connu : soit $9^{gr},896$ dans une expérience; $9^{gr},360$ dans une autre, etc.

On casse successivement les deux pointes de l'ampoule, sous l'eau, au moyen de l'écraseur de platine. Le brome attaque aussitôt et violemment l'arsenic. On agite continuellement, jusqu'à décoloration totale : opération qui a exigé de cinq à sept minutes dans nos essais; puis on lit

encore le thermomètre pendant cinq minutes, afin de définir la correction du refroidissement.

Arsenic cristallisé. — Nous avons trouvé ainsi avec ce corps, bien purgé d'acide arsénieux, pour 400^{gr} de brome disparus, c'est-à-dire pour 75^{gr} d'arsenic changés en acide arsénique, conformément à l'équation ci-dessous :

Premier essai.............	$+ 82^{Cal},9$
Second essai..............	$+ 83^{Cal},4$
Moyenne..........	$+ 83^{Cal},1$ à la tempér. de $7°$;

chiffre qui ne s'écarte guère du nombre $+ 83^{Cal},7$, observé par M. Thomsen à $18°$.

Il n'a pas été possible de dissoudre en totalité un poids donné d'arsenic cristallisé, mis en présence d'un excès de brome dans le calorimètre, même au bout d'une demi-heure d'agitation.

Arsenic amorphe. — Nous avons opéré exactement de même avec l'arsenic amorphe, soigneusement privé d'acide arsénieux. Nous avons obtenu, en ajoutant successivement trois poids donnés de brome sur un même échantillon d'arsenic, employé en excès (ce qui avait pour but de vérifier s'il y avait mélange de plusieurs variétés d'arsenic dans l'échantillon),

	Cal
Première partie...........	84,1
Deuxième partie...........	84,3
Troisième partie..........	83,8
Moyenne.........	$84^{Cal},1$

Ces résultats paraissent indiquer qu'il n'y avait pas dans l'échantillon de portion spéciale d'arsenic, capable de dégager plus de chaleur que le reste.

Dans un autre essai, fait en présence d'un excès de brome, on a réussi à dissoudre en totalité un poids de $2^{gr},000$ d'arsenic amorphe et l'on a obtenu $+ 82^{Cal},6$.

Mais l'expérience a duré trente-deux minutes, et les corrections se sont élevées au vingtième de la quantité observée : ce qui ne permet pas d'attacher à cette donnée autant de confiance qu'aux précédentes.

L'écart entre les nombres $83^{Cal},1$ (arsenic cristallisé) et $84^{Cal},1$ (arsenic amorphe) est minime relativement; il montre que les deux variétés d'arsenic dégagent des quantités de chaleur presque identiques, en formant une même combinaison. Il est trop faible même pour être garanti avec certitude, en raison de la présence, très difficile à éviter, de petites quantités d'acide arsénieux.

En tous cas, ces relations sont du même ordre que celles qui existent entre le graphite ([1]) et le diamant (chaleurs de combustion respectives : 94,8 et 94,3), et entre le soufre cristallisé et le soufre amorphe ([2]), dont la transformation réciproque donne lieu à un phénomène thermique nul vers 18°.

([1]) Berthelot et Petit, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 106; 1889.

([2]) Berthelot, même Recueil, 4e série, t. XXVI, p. 468; 1872.

RECHERCHES SUR LES ÉLECTROLYTES FONDUS;

Par M. L. POINCARÉ.

INTRODUCTION.

OBJET ET DIVISION DU TRAVAIL.

Les phénomènes électriques qui se produisent dans un sel en dissolution ont été étudiés par beaucoup de savants; on ne connaît sans doute pas encore l'explication de toutes les particularités observées, mais les résultats définitivement acquis sont importants et nombreux. Un sel fondu, ou même porté simplement à une température élevée, devient bon conducteur; au point de vue des propriétés électriques, il se comporte comme un sel dissous : le fait est connu depuis longtemps, mais on n'a pas, jusqu'à présent, entrepris sur ces électrolytes des recherches systématiques. Les complications expérimentales que l'on rencontre nécessairement dans une telle étude sont sans doute la cause de cette lacune; les mesures même les plus simples se compliquent singulièrement dès que l'on n'opère plus à la température ambiante; les difficultés s'accumulent : difficulté de chauffage, difficulté de maintenir une température constante dans une série d'appareils parfois étendue, difficulté de mesurer avec précision la température obtenue. En cherchant à éliminer ces difficultés, l'on entreprend parfois une tâche un peu ingrate, et les résultats obtenus ne répondent pas toujours à l'effort nécessaire pour les obtenir. J'ai pensé néanmoins que cette étude pouvait présenter quelque intérêt : la simplicité particulière de constitution des électrolytes fondus, l'absence de tout dissolvant, permettent d'espérer des

résultats utiles pour la connaissance du mécanisme des phénomènes.

Je ne puis oublier que des expériences *sur la conductibilité électrique des sels fondus,* auxquelles M. Bouty avait bien voulu m'associer, ont été l'origine du présent travail; c'est pour moi le plus agréable des devoirs de remercier ici ce maître éminent des bienveillants conseils qu'il n'a cessé de me donner au cours de ces recherches.

On peut étudier l'électrolyse à deux points de vue nettement différents: ou bien s'occuper des diverses réactions chimiques que produit directement ou indirectement le courant, ou bien considérer les éléments physiques et mesurer les diverses quantités qui interviennent dans le phénomène. La question chimique est, dans le cas des sels fondus aussi bien que dans le cas des sels dissous, résolue en principe par l'application de la loi de Faraday [1]: les expériences de Matteucci [2] ne laissent aucun doute à cet égard. Davy, Bunsen, Matthiesen, et plus récemment M. Troost [3] ont montré quelle heureuse application l'on peut faire de ces décompositions à la préparation des métaux alcalins et alcalinoterreux. Je ne me suis pas occupé de ce côté de la question; l'étude physique offre d'ailleurs un champ encore bien vaste, et je ne puis même me flatter de l'avoir parcouru en entier.

Ce travail comprendra deux Parties : dans la première j'étudierai la conductibilité des électrolytes fondus; la mesure de la conductibilité est la seule manière possible de connaître les phénomènes qui se produisent au sein même de la masse traversée par le courant; son importance est considérable : il suffit de citer les noms de MM. Kohlrausch, Bouty, etc., pour rappeler les résultats

---

(1) *Experimental researches,* série III, p. 377, et série VII, p. 783.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LVII.
(3) *Ibid.,* 3e série, t. LI, p. 103.

qu'elle a permis d'obtenir dans le cas des sels dissous. Dans la seconde Partie, je m'occuperai plus spécialement des phénomènes produits au contact de l'électrolyte et des électrodes, polarisation, forces électromotrices, forces thermo-électriques, et je rechercherai si les conceptions théoriques émises par MM. Helmholtz, Lippmann, etc., peuvent être étendues au cas des corps portés à haute température.

Divers auteurs ont entrepris des recherches particulières sur quelques-uns des points que j'ai étudiés : avant d'entrer dans le détail de mes expériences personnelles, je ferai pour chacun de ces points un court exposé historique.

PREMIÈRE PARTIE.

CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES FONDUS.

CHAPITRE I.

HISTORIQUE.

Dans un travail très intéressant *Sur la résistance électrique des substances isolantes,* que j'aurai plusieurs fois l'occasion de citer, M. Foussereau (¹) a étudié la résistance électrique de quelques sels facilement fusibles; il a donné l'historique de la question jusqu'à l'année 1885; je crois donc inutile d'insister sur les recherches, purement qualitatives d'ailleurs, faites avant cette époque; je compléterai seulement cet historique en citant les expériences de W. Kohlrausch (²) qui ont donné des résultats intéressants; la méthode employée est celle des courants alternatifs, qui

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. V, p. 241 et 317.
(²) *Wied. Annalen*, t. XVII, p. 642; 1882.

a servi à l'auteur dans ses nombreuses mesures relatives aux sels dissous; les nombres obtenus sont concordants, mais les expériences, peu nombreuses, ont porté exclusivement sur les chlorure, bromure et iodure d'argent.

La méthode qui a servi à M. Foussereau est la méthode électrométrique; cette méthode, de beaucoup la meilleure dans le cas des dissolutions, acquiert encore de nouveaux avantages dans le cas présent. M. Foussereau emploie un tube à quatre branches verticales a, b, c, d, renfermant respectivement des électrodes principales et des électrodes parasites en platine. Les branches internes b et c communiquent avec la branche cylindrique horizontale h par des trous capillaires o, o'; ceux-ci déterminent les plans équipotentiels, normaux à l'axe du tube h, entre lesquels se trouve comprise la résistance à mesurer. Un condensateur est intercalé dans le circuit des électrodes b et c et de l'électromètre; le tube *abcd* est maintenu à température constante au moyen d'un bain du sel fondu sur lequel on opère. Ce procédé demande, pour conduire à de bons résultats, de grandes précautions; il est d'une application assez difficile, et l'approximation des mesures ne dépasse pas $\frac{1}{20}$, d'après l'auteur. M. Foussereau n'a, d'ailleurs, effectué des mesures qu'à des températures inférieures à 350°, et n'a étudié qu'un nombre très restreint de sels.

Dans le travail (¹) auquel j'ai déjà fait allusion, M. Bouty et moi nous avons employé une méthode qui supprime en principe tous les inconvénients : elle consiste à appliquer avec des modifications convenables les procédés de mesure employés par M. Bouty dans ses recherches sur la résistance des dissolutions salines. On prend, au moyen d'électrodes parasites *impolarisables*, la différence de potentiel entre les extrémités d'une colonne capillaire de liquide contenue dans un tube enroulé et terminé par des enton-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XVII; 1889.

noirs; pour éviter les dérivations à travers l'épaisseur du verre, qui devient bon conducteur aux hautes températures, nous chauffions le tube dans un *bain d'air;* les températures étaient mesurées avec un thermomètre à air ou un thermomètre à mercure étudié spécialement; les électrodes principales étaient en platine platiné; nous avions rendu les électrodes parasites impolarisables, en imaginant des électrodes en amiante imbibées à leur partie inférieure de sel fondu, à leur partie supérieure de sel dissous dans lequel plongeaient des flacons électrodes. Nous avons pu ainsi mesurer la conductibilité de l'azotate de potassium, de l'azotate de sodium et des mélanges que ces deux sels peuvent former en toutes proportions; nos mesures, étendues de 300° à 500°, étaient exactes à $\frac{1}{200}$ près.

CHAPITRE II.

DISPOSITIONS EXPÉRIMENTALES.

La méthode que je viens de rappeler ne s'appliquerait pas sans modification aux températures supérieures à la température de fusion du verre; elle a en outre, au point de vue pratique, l'inconvénient de nécessiter une surveillance spéciale des électrodes parasites; la mesure électrique et la mesure de la température étant déjà assez compliquées, deux opérateurs seraient presque indispensables, si l'on devait s'occuper d'une troisième série d'appareils. J'ai cherché à simplifier la méthode dans certains cas; les procédés employés ont d'ailleurs été différents suivant la température à laquelle se faisaient les expériences.

§ I. — *Cas des températures inférieures à* 500°.

Jusqu'à 500° et même un peu au delà, on peut sans inconvénient employer des tubes en verre peu fusible; pour chauffer ces tubes, je me suis servi, comme dans nos expériences antérieures, d'un bain d'air; mais comme je vou-

lais pouvoir par la suite obtenir des températures plus élevées, j'ai, dans toutes mes expériences, employé uniformément un four Perrot de très grandes dimensions. Ce four est alimenté par des becs de gaz que l'on peut régler à volonté, ce qui permet d'obtenir dans l'intérieur un champ calorifique assez uniforme; dans son travail *Sur la chaleur spécifique des métaux aux hautes températures* (¹), M. Pionchon a étudié ce champ avec beaucoup de soin; il a montré que, par un réglage convenable, on peut obtenir une température assez constante en tous les points; mais cette disposition n'aurait pas été suffisante, à cause de l'étendue dont j'avais besoin pour placer le tube à résistance. Ce tube, de forme très ramassée, a dans sa partie capillaire une hauteur de $4^{cm},5$; il est environné d'un sac en toile d'amiante et supporté par un panier en toile métallique. Le panier est introduit dans un creuset en fonte très massif, qui est soutenu par de petites cales mauvaises conductrices, à une distance moyenne de 1^{cm} d'un autre creuset également en fonte et d'un poids très considérable (²).

Grâce à cette disposition, on peut considérer la température comme uniforme dans l'espace occupé par la résistance liquide; il est facile d'ailleurs de la maintenir invariable pendant une ou deux minutes, temps nécessaire à la durée d'une mesure. J'ai remplacé avec avantage les électrodes en platine par des électrodes d'argent; les électrodes en platine, même platiné, se polarisent en effet d'une façon plus considérable et surtout plus irrégulière; les variations accidentelles ont une très grande importance, ce qui rend pénibles les mesures. L'argent, au contraire, se comporte à cet égard d'une toute autre façon : il n'y a jamais de saut brusque dans la valeur de la force électromotrice de polarisation, qui varie régulière-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XI, p. 33.
(²) 5^{kg} environ.

ment avec la température. Un phénomène particulier permet même dans certains cas de supprimer complètement la polarisation, et avec elle la plus grande difficulté des mesures. Considérons, par exemple, de l'azotate de sodium fondu vers 350° : une électrode d'argent plongée dans cet azotate se polarise notablement ; ajoutons une très petite quantité d'azotate d'argent au sel en fusion : on constate que la polarisation tombe immédiatement à zéro. C'est une généralisation des faits si curieux découverts antérieurement par M. Lippmann [1], dans le cas des dissolutions salines ; mais ce phénomène de dépolarisation est, dans le cas actuel, plus sensible encore : ainsi une lame d'argent plongée dans un bain d'azotate d'argent fondu et lavée ensuite à grande eau, reste quelque temps à peu près impolarisable dans un bain d'azotate de sodium pur fondu. Il n'est pas évident *a priori* que la présence de la trace d'azotate d'argent, qui modifie si profondément une propriété de l'électrolyte, ne va pas changer aussi d'une façon notable sa résistance ; mais si l'on forme des mélanges en toutes proportions des deux azotates, et que l'on constate que la résistance peut être calculée comme une moyenne, on devra conclure que la modification due à l'adjonction d'une substance s'annule quand la quantité de cette substance ajoutée tend vers zéro. J'ai vérifié qu'il en est bien ainsi ; j'ai d'ailleurs pris soin de mesurer directement la conductibilité de l'azotate de sodium après adjonction d'une trace d'azotate d'argent ; j'ai ainsi obtenu comme moyenne de plusieurs expériences le nombre 1,308 à 350° : la mesure directe faite avec M. Bouty avait donné le nombre 1,302.

On peut aussi remplacer les électrodes d'amiante par des fils d'argent, toute complication est ainsi évitée. Il sera, d'ailleurs, toujours plus correct de croiser les me-

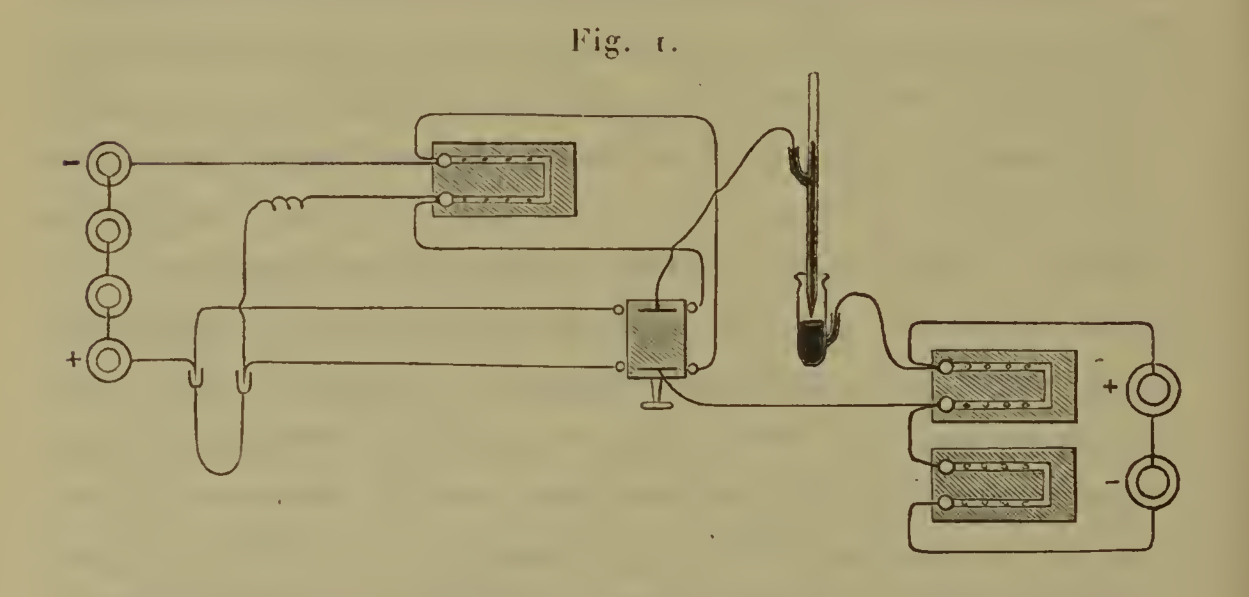
---

(1) *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 48.

sures en renversant le sens du courant; on évitera ainsi l'erreur qui pourrait provenir de l'existence de petites forces électromotrices entre les deux fils d'argent dues à une différence dans leur état physique, ou, dans le cas des mélanges, à une petite différence de concentration dans le liquide qui les avoisine. Grâce à ces précautions, on peut effectuer très aisément des mesures exactes à moins de $\frac{1}{200}$ près; il faut avoir soin de bien remplir complètement le tube de sel fondu; pour cela il est nécessaire de le chauffer vide, et de verser par l'un des entonnoirs le sel à l'état liquide; on s'aperçoit aisément de la présence d'une bulle gazeuse ou d'une parcelle solidifiée, par l'accroissement brusque et considérable de la résistance mesurée.

Les piles employées sont des éléments Daniell montés

Fig. 1.



au sulfate de zinc et de grand modèle. Le circuit compensateur est disposé et les mesures se font comme l'a indiqué M. Bouty ([1]). Il est inutile d'insister sur cette méthode bien connue, la figure (*fig.* 1) la rappelle d'ailleurs suffisamment.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. III, p. 433.

§ II. — *Cas des températures supérieures à 500°.*

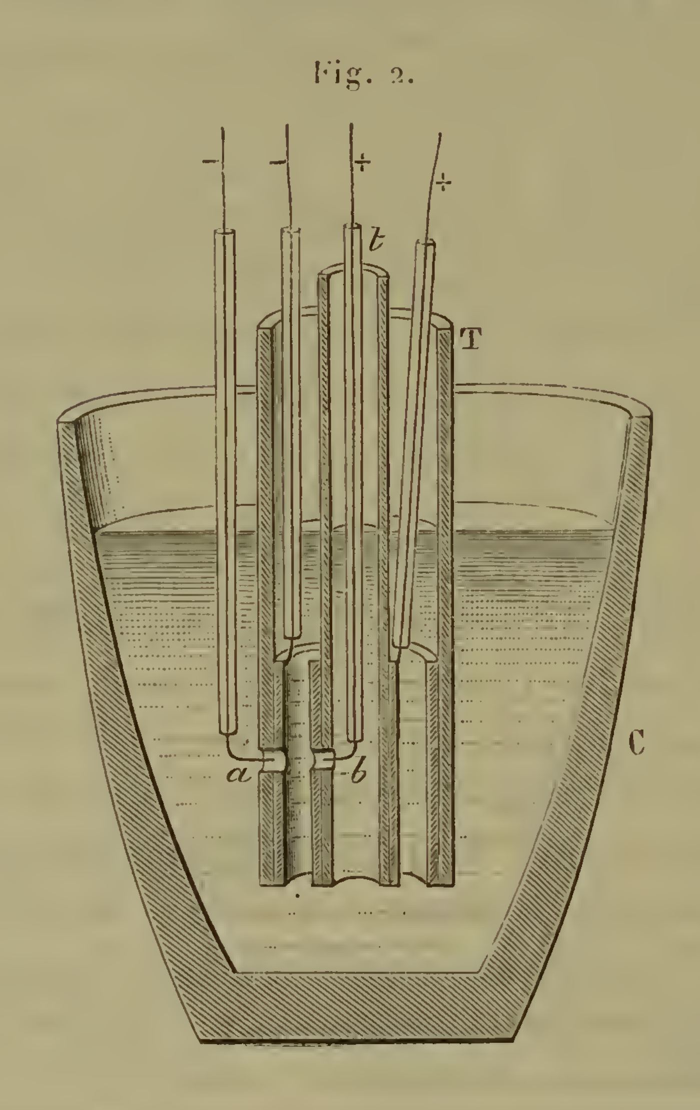
Quand on dépasse la température de fusion du verre, les complications deviennent extrêmes. Il semble que l'on pourrait remplacer simplement le tube de verre par un tube de porcelaine de forme analogue et opérer de la même façon. J'ai tout d'abord tenté de procéder ainsi, mais j'ai dû, malgré de nombreux essais, renoncer à cette disposition. Il est difficile d'obtenir ces tubes dans le commerce; leur prix est assez élevé et leur fragilité très grande; en outre, il n'est pas aisé de les remplir de sel fondu vers 1000°. Le procédé de chauffage précédemment employé devient insuffisant : quand les becs de gaz du four Perrot sont largement ouverts, le champ calorifique produit est bien loin d'être uniforme, à cause surtout de l'ouverture qu'il est nécessaire de pratiquer pour laisser passer les diverses électrodes et l'appareil thermométrique; de plus, pour tous les sels, mais particulièrement pour les chlorures, bromures et iodures alcalins, la vaporisation du liquide est considérable aux hautes températures. Ce phénomène d'évaporation empêche d'employer des méthodes faciles à imaginer, comme par exemple celle qui consisterait à placer le sel dans un creuset métallique servant d'électrode.

J'ai cherché, pour éliminer d'un seul coup toutes les difficultés, à réaliser l'idée suivante : prendre au sein même de la masse en fusion une portion déterminée et en mesurer la conductibilité; cette masse liquide, environnée de toute part par un bain de même nature, peut être considérée comme possédant une température sensiblement uniforme; son volume ne dépend pas d'ailleurs du volume total de la masse saline. Pour obtenir le résultat cherché, j'ai employé deux méthodes.

Première méthode. — Un creuset en terre C (*fig.* 2)

est rempli de sel fondu jusqu'à une hauteur de 8^{cm} environ; dans ce creuset plonge verticalement un tube en porcelaine T, de rayon R_1; à l'intérieur, et bien au centre de ce tube, se trouve maintenu un tube t également en por-

Fig. 2.



celaine et de même hauteur, mais de rayon plus petit R_2. Le tube T se trouve revêtu à l'intérieur jusqu'à une hauteur h (de 4^{cm} ou 5^{cm}), au-dessus de la base inférieure, d'une lame cylindrique métallique; le tube t est également revêtu, mais à l'extérieur, jusqu'à une même hauteur h, d'une lame cylindrique du même métal. Les deux lames sont mises en relation par des fils isolés dans des tubes en terre réfractaire avec les deux pôles de la pile. Les deux tubes de porcelaine T et t sont percés, ainsi que les deux électrodes cylindriques, de deux petits trous a et b, au milieu de la hauteur h de la partie revêtue de métal; vis-à-vis de ces trous arrive l'extrémité libre de deux électrodes

parasites en métal, isolées par des tubes en terre. Cette disposition permet aux deux fils, qui prennent la différence de potentiel à mesurer, de ne jamais toucher les deux électrodes principales; ils se mettent évidemment au potentiel des deux couches liquides avoisinant immédiatement les deux lames cylindriques.

Si l'on mesure la résistance ainsi constituée et qu'on la trouve égale à ρ, la conductibilité spécifique du corps en expérience sera donnée par la formule bien connue

$$c = \frac{L\frac{R_1}{R_2}}{2\pi h\rho},$$

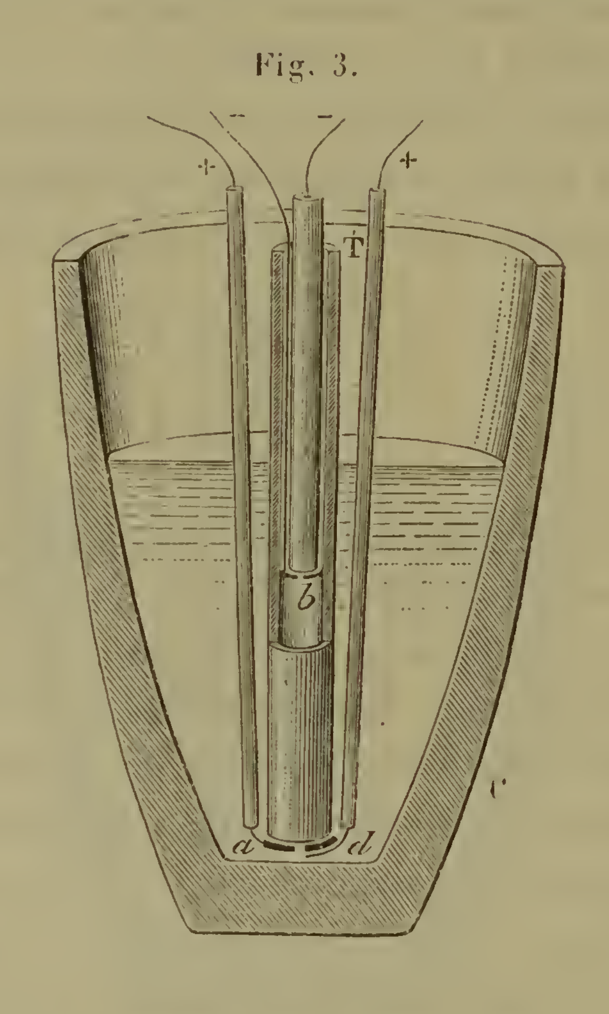
mais il vaut mieux mesurer cette conductibilité par comparaison avec une dissolution. Cette disposition supprime toute correction relative aux variations de niveau du liquide dans le creuset; il n'y a d'ailleurs à tenir compte d'aucune dérivation, car la dérivation possible entre les deux fils attachés aux électrodes est absolument négligeable. Malheureusement la résistance que l'on mesure est en général trop petite; il est très difficile de l'augmenter, car elle dépend du logarithme du rapport des deux rayons et varie par suite beaucoup plus lentement que ce rapport lui-même; aussi cette méthode, sauf dans quelques cas particuliers, ne m'a guère servi que de méthode de contrôle.

Seconde méthode. — J'ai beaucoup plus employé la seconde méthode. Un tube vertical T en porcelaine (¹), de 10^{cm} de hauteur, de $0^{cm},7$ de diamètre intérieur et de $0^{cm},3$ d'épaisseur, plonge dans le creuset (*fig.* 3) plein de sel fondu jusqu'à une hauteur de 8^{cm} environ. Ce tube est fermé à sa partie inférieure par une plaque mé-

(¹) Les dimensions des tubes employés n'ont pas toujours été les mêmes, les dimensions ne sont citées qu'à titre d'exemple.

tallique *a* percée d'un trou et attachée à un fil isolé par des tubes en terre réfractaire et communiquant à l'un des pôles de la pile; dans l'intérieur du tube *t*, à une hauteur de 6^{cm} au-dessus du fond se trouve une seconde

Fig. 3.

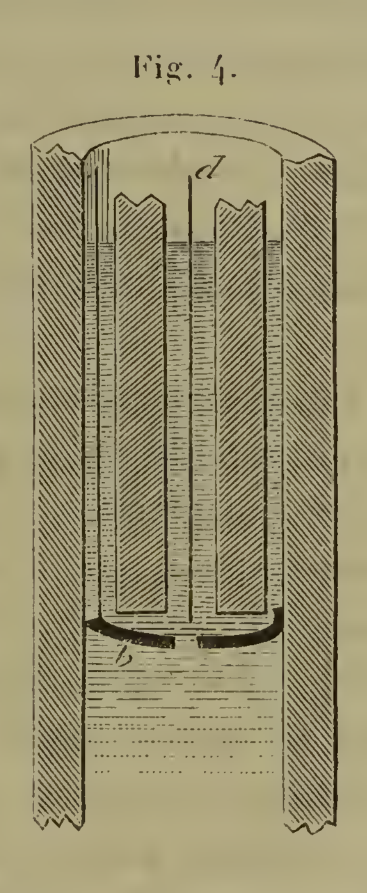


lame *b* attachée à l'autre pôle de la pile. Une électrode parasite *d*, également isolée, aboutit vis-à-vis du trou de la lame inférieure *a*; la seconde électrode parasite, isolée de la lame *b* et du fil qui lui est attaché par l'intermédiaire d'un tube *t*, aboutit vis-à-vis du trou dont cette lame est percée, comme l'indique la *fig.* 4.

La résistance que l'on mesure est donc la résistance d'une colonne cylindrique de liquide d'une hauteur de 6^{cm} et d'un diamètre de $0^{cm},7$ environ. Mais quelques corrections sont nécessaires; elles n'ont d'ailleurs qu'une très faible importance; il peut y avoir lieu de tenir compte de la dilatation du tube de porcelaine et de la déperdition électrique à travers son épaisseur. Les variations de niveau

n'ont aucune importance sur la mesure; je l'ai vérifié directement. Une solution d'azotate d'argent, remplissant le creuset jusqu'à une hauteur de 6^{cm}, offre par exemple une résistance égale à 1746 ohms; on enlève du liquide jusqu'à ce qu'il n'affleure plus qu'au niveau de la masse su-

Fig. 4.



périeure; la résistance est de 1744 ohms. Comme, dans le cours des mesures, il peut aussi arriver que l'électrode parasite inférieure *d* ne reste pas exactement vis-à-vis du trou de la lame d'argent correspondante, j'ai aussi cherché quelle influence pouvaient avoir sur la valeur trouvée ces changements de position : cette influence est complètement nulle si l'on n'exagère pas volontairement le déréglage au delà des limites qu'il peut atteindre accidentellement.

Je me suis, dans toutes mes expériences, servi uniquement de lames et de fils d'argent pour les raisons que j'ai indiquées précédemment; mes expériences étaient, il est vrai, limitées par là même à une température voisine de 1000°, mais les sels qui ne sont pas fondus vers cette tem-

pérature sont presque tous attaquables par le charbon, et, comme on doit opérer dans un creuset ouvert, les mesures seraient beaucoup moins certaines au delà de 1000° : l'emploi d'électrodes en platine est d'ailleurs presque impossible. On peut encore, dans beaucoup de cas, diminuer ou supprimer complètement la polarisation des électrodes d'argent par l'adjonction d'une trace du sel d'argent ayant même acide que le sel sur lequel on effectue les expériences; mais, si l'on a soin de croiser les mesures en renversant le courant, cette adjonction est presque inutile; les mesures se font correctement et assez facilement sans cet artifice.

Pour obtenir des valeurs absolues, on pourrait mesurer les dimensions de la colonne liquide; mais, comme le tube n'est pas parfaitement cylindrique, il est bien préférable de les obtenir par comparaison avec la valeur trouvée pour une dissolution connue. Je me suis servi pour cette comparaison de dissolutions d'azotate d'argent, dont la résistance se mesure bien facilement dans cet appareil à électrodes d'argent; j'étudiais en outre la résistance de ces dissolutions et la comparais par la méthode ordinaire à celle de la dissolution normale à 1 équivalent par litre de chlorure de potassium, pour laquelle j'ai adopté le nombre $15^{\text{ohms}},415$ trouvé par M. Bouty [1] comme valeur de la résistance spécifique à 0°.

§ III. — *Cas des sels facilement décomposables.*

Certains sels fondus sont très facilement décomposables; la moindre surchauffe en un point de la colonne liquide provoque immédiatement un commencement de décomposition, et la présence de la bulle gazeuse qui en résulte fausse complètement le résultat de la mesure. Il est

---

[1] *Comptes rendus*, t. CII, p. 1097.

nécessaire de prendre, dans ce cas, des précautions toutes particulières.

On peut encore employer un tube en verre terminé par des entonnoirs; mais la partie utile du tube ne doit plus être capillaire; il faut, au contraire, se servir d'un tube d'assez large diamètre. J'ai pu, par exemple, maintenir de l'azotate d'ammonium à l'état liquide et sans décomposition appréciable entre 160° et 220°, en le chauffant *très lentement* dans un tel tube plongé dans un bain de paraffine.

La méthode que j'ai décrite en dernier lieu convient aussi pour la mesure de la résistance des sels facilement décomposables; mais il est nécessaire de fondre le corps dans un creuset de porcelaine ou métallique isolé, et non dans un creuset en terre ordinaire; de même les divers tubes qui constituent l'appareil doivent être en porcelaine et avoir été préalablement trempés dans un bain du corps en fusion; on peut aussi les remplacer par des tubes de verre. C'est ainsi que j'ai mesuré la résistance du chlorate de potassium et du chlorate de sodium fondus. Ces précautions sont nécessaires, parce qu'une bulle d'air introduite dans ces sels liquides provoque immédiatement leur décomposition et un vif dégagement d'oxygène. Si l'on a, au contraire, bien soin d'éviter la présence d'une bulle gazeuse préexistante, on arrive à retarder cette décomposition ou à la provoquer seulement contre la paroi du creuset, ce qui ne trouble nullement la mesure ([1]). Ces phénomènes de retard dans la décomposition sont évidemment tout à fait analogues aux phénomènes de retard d'ébullition étudiés avec tant de soin par M. Gernez.

([1]) A condition, bien entendu, que l'expérience ne dure pas assez longtemps pour que la quantité de perchlorate formée soit notable.

§ IV. — *Mesure des températures.*

Les dispositions que je viens de décrire permettent d'avoir une résistance facile à mesurer et invariable pendant la durée d'une mesure; mais un autre élément aussi important de la question est la connaissance exacte de la température, dont les variations ont une influence considérable sur les valeurs de la conductibilité.

Jusqu'à 450°, le procédé le plus commode de mesure consiste à employer un thermomètre à mercure portant des divisions jusqu'à 450°, et dans lequel on a introduit de l'azote dont la pression retarde l'ébullition du mercure. Ces thermomètres ont été construits par M. Baudin; ils sont parfaitement recuits, et le déplacement du zéro est presque nul; on a d'ailleurs toujours eu soin de l'étudier après chaque expérience. Le réservoir du thermomètre est placé dans un tube à essai, plein de sel fondu jusqu'à la même hauteur que le tube à résistance; ce tube est placé au centre du panier que l'on introduit dans les creusets de fonte. Les thermomètres employés ont été comparés avec un thermomètre étalon étudié dans les expériences que j'ai faites en collaboration avec M. Bouty. Pour faire la correction relative à la tige, j'ai étudié avec un thermomètre auxiliaire les variations du champ calorifique et dressé une Table de correction.

A partir de 450°, j'ai fait uniquement usage d'un couple thermo-électrique de M. Le Chatelier (platine, platine rhodié à $\frac{10}{100}$). De tous les appareils proposés pour la mesure des températures élevées, cet instrument est sans contredit le meilleur et le plus simple, surtout dans l'intervalle de 500° à 1000° où se faisaient mes expériences.

On peut, en effet, dans cet intervalle, identifier complètement la courbe qui représente la force électromotrice en fonction de la température avec une droite; j'ai vérifié

directement le fait en graduant le couple dont je me servais ([1]).

Les points fixes adoptés ont été les suivants :

Ébullition de l'eau	100°
Degrés du thermomètre à mercure précédemment étudié de 100° à	400
Ébullition de l'azotate de potassium	513
Ébullition du sélénium	665
Fusion du sulfate de potassium	1015

J'ai toujours pris soin de vérifier la graduation, au cours de chaque mesure, pour éviter les influences des variations de la température extérieure sur la résistance du cadre du galvanomètre, et aussi les changements accidentels dans la position de l'échelle par rapport au miroir.

Le galvanomètre employé était, comme dans les expériences de M. Le Chatelier, un galvanomètre apériodique Deprez-d'Arsonval de 250 ohms environ de résistance.

A côté du grand four Perrot servant aux mesures de résistance, se trouvait un autre four Perrot de plus petite dimension, dans lequel on pouvait faire fondre des bains convenablement choisis servant à la vérification du couple; j'ai souvent employé des bains de chlorure de sodium et de chlorure de potassium dont j'avais, par des expériences préliminaires, déterminé le point de fusion.

CHAPITRE III.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

§ I. — *Calcul d'une expérience.*

Avant de donner les résultats auxquels m'ont conduit les mesures, il convient d'expliquer sommairement com-

---

([1]) Ce couple, de même origine que celui de M. Le Chatelier, avait déjà servi à M. Ledeboër dans ses expériences sur la variation de la perméabilité magnétique du fer avec la température.

ment se font les calculs qui servent à la détermination d'une valeur.

Le tube à résistance est d'abord rempli d'une dissolution normale de chlorure de potassium ; on trouve par exemple pour la résistance de la colonne liquide de chlorure dissous :

Première expérience..	4571 ohms à 12°,1
Seconde expérience...	4580 ohms à 12°,1

Si le tube était rempli d'une dissolution dont la résistance spécifique serait 1 ohm, la colonne liquide aurait une résistance égale à

$$\frac{4575,5(1+0,0029\times 12,1)}{15,415} = 400^{\text{ohms}},74.$$

Il suffira de diviser ce nombre 400,74 par la résistance mesurée quand le tube renferme le sel fondu, pour avoir à la température de l'expérience la conductibilité spécifique du sel évalué en mhos (¹).

La mesure de cette résistance se fait en compensant la force électromotrice qui existe entre ses deux extrémités par une dérivation prise sur le circuit auxiliaire, et en comparant cette force électromotrice à celle qui existe entre les deux extrémités d'une résistance métallique connue; on a soin d'ailleurs de croiser les mesures. Exemple :

Le tube précédent est rempli d'azotate d'argent fondu.

		Résistance nécessaire pour la compensation.
La résistance métallique = 400 ohms	sur le liquide........	5180 ohms
	sur la résistance métallique..........	5870 ohms à 319°,5
	sur le liquide........	5190 ohms

$$\text{La résistance cherchée est } \frac{5185\times 400}{5870} = 353^{\text{ohms}},3.$$

(¹) Mho, inverse d'un ohm.

La conductibilité spécifique de l'azotate d'argent fondu à 319°, 5 est donc

$$\frac{400,74}{353,3} = 1,134.$$

Le nombre ainsi obtenu doit subir une petite correction due à la dilatation du tube de verre ; la résistance ne dépend que d'une dimension linéaire : la conductibilité vraie s'obtiendra donc en multipliant le nombre obtenu dans l'expérience par le facteur $(1 - Kt)$, t étant l'excès de la température de l'expérience sur la température 12°, 1 à laquelle avait été jaugé le tube. Mais cette correction est fort petite, car le coefficient K est pour le verre 917×10^{-5} et elle n'atteint que le troisième chiffre décimal.

Dans le cas où la température de la salle d'expérience s'écarte notablement de la température ordinaire, il y a lieu d'apporter aussi une correction relative à la variation de la résistance métallique graduée à 15°. Cette variation est très faible, et je n'ai eu à en tenir compte que lorsque j'opérais des mesures dans le four Perrot fortement chauffé pendant les journées d'été.

Dans le cas où l'on emploie le tube cylindrique vertical de porcelaine T, le calcul est encore dirigé de la même façon, mais on passe, comme je l'ai déjà dit, par l'intermédiaire d'une dissolution d'azotate d'argent. Les expériences sont donc plus longues ; en outre, il est presque impossible de se servir deux fois du même appareil : il est nécessaire de le construire à nouveau chaque fois que l'on veut effectuer une nouvelle série d'expériences.

Il y a lieu aussi, avec cette disposition, de chercher quelle peut être l'influence de la déperdition à travers l'épaisseur du tube de porcelaine ; j'ai été ainsi amené à étudier spécialement la résistance de la porcelaine et je m'occuperai plus loin de cette question. Désignons par c la conductibilité mesurée et par j la conductibilité d'un anneau cylindrique en porcelaine de même hauteur h que la colonne

cylindrique liquide et d'épaisseur égale à l'épaisseur du tube, la conductibilité réelle de la colonne liquide est certainement comprise entre c et $c - j$, mais j ne dépasse jamais, dans toutes mes expériences, $\frac{1}{100}$ de c, et l'erreur provenant de l'incertitude sur la valeur exacte de la correction est très faible.

Tous les nombres obtenus, ainsi calculés et ainsi corrigés, sont ensuite groupés dans un Tableau ; on en trouve généralement cinq ou six relatifs à des températures très voisines et comprises dans un intervalle de quelques degrés ; on prend alors la moyenne de ces nombres et la température moyenne des expériences. Ce sont ces moyennes qui figurent dans les Tableaux suivants.

Pour tous les sels, on a fait au moins trois séries d'expériences indépendantes.

§ II. — *Résultats pour les différents sels.*

Je rappelle d'abord que, dans les expériences faites avec M. Bouty, nous avons trouvé, pour la valeur c_t de la conductibilité à t° des azotates de potassium et de sodium :

Azotate de potassium.... $c_t = 0,7241[1 + 0,005(t - 350)]$
Azotate de sodium...... $c_t = 1,302\ [1 + 0,005(t - 350)]$

J'ai trouvé, pour les deux autres azotates étudiés [1] :

[1] Chacun des nombres inscrits dans les Tableaux représente une moyenne de cinq ou six expériences.

Azotate d'argent.

$$c_t = 1,220[1 + 0,00272(t - 350)].$$

Température.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
272°	0,970	0,970	0,000
282	1,002	1,004	— 0,002
296	1,061	1,052	+ 0,009
310	1,091	1,096	— 0,005
316	1,131	1,118	+ 0,013
325	1,159	1,152	+ 0,007
332	1,180	1,175	+ 0,005
337	1,190	1,191	— 0,001
344	1,209	1,215	— 0,006
375	1,320	1,320	0,000

Azotate d'ammonium.

$$c_t = 0,400[1 + 0,0073(t - 200)].$$

Température.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
172°	0,320	0,319	+ 0,001
187	0,369	0,362	+ 0,007
202	0,397	0,405	— 0,008
213	0,447	0,438	+ 0,009

Chlorure de potassium

$$c_t = 1,788[1 + 0,0068(t - 750)].$$

Point de fusion, 700°.

t.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
702°	1,20	1,20	0,00
730	1,63	1,54	+ 0,09
755	1,82	1,85	— 0,03
770	2,05	2,03	— 0,02
800	2,40	2,40	0,00

Chlorure de sodium (¹).

$$c_t = 3,40[1 + 0,0060(t - 750)].$$

Point de fusion, 715°.

t.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
720°................	2,87	2,78	+0,09
740................	3,22	3,20	+0,02
750................	3,40	3,40	0,00
770................	3,77	3,81	−0,04
780................	4,09	4,01	+0,08

Chlorure de calcium.

$$c_t = 1,16[1 + 0,0046(t - 750)].$$

Point de fusion, 705°.

t.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
710°................	1,00	0,95	+0,05
744................	1,13	1,11	+0,02
750................	1,16	1,16	0,00
760................	1,22	1,21	+0,01

Chlorure de plomb.

(1) $$c_t = 1,97[1 + 0,0020(t - 600)],$$

(2) $$c_t = 1,56[1 + 0,003(t - 508) + 0,0000007(t - 508)^2].$$

t.	c_t observée.	c_t calculée form. (1).	Différence.	Calculée form. (2).	Différence.
508°...	1,56	1,60	−0,04	1,56	0,00
520...	1,60	1,65	−0,05	1,61	−0,01
540...	1,71	1,73	−0,02	1,71	0,00
605...	2,00	1,99	+0,01	2,02	+0,02
664...	2,32	2,22	+0,10	2,32	0,00
730...	2,66	2,48	+0,18	2,65	−0,01

(¹) Dans une Note insérée aux *Comptes rendus*, j'ai donné, par erreur, la valeur trop faible 3,10; de nouvelles expériences confirment la moyenne 3,4 à 750°.

Tous ces sels sont anhydres et parfaitement desséchés avant d'être étudiés; le chlorure de calcium bien desséché retient encore 2 équivalents d'eau. Il fond dans cette eau qu'il ne perd qu'après 500°. La conductibilité à 500° du chlorure $CaCl^2 + 2H^2O$ est seulement 0,142, c'est-à-dire près de dix fois plus faible que celle du chlorure anhydre à sa température de fusion.

Bromure de potassium.

$$c_t = 1,40[1 + 0,0045(t - 750)].$$

Point de fusion, 690°.

t.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
710°	1,24	1,21	+0,03
735	1,35	1,30	+0,05
750	1,40	1,40	0,00
765	1,47	1,49	−0,02
770	1,59	1,53	+0,06
790	1,72	1,65	+0,07

Bromure de sodium.

$$c_t = 2,85[1 + 0,0045(t - 750)].$$

Point de fusion, 700°.

t.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
710°	2,40	2,34	+0,06
750	2,85	2,85	0,00
760	2,95	2,98	−0,03
780	3,27	3,23	+0,04
800	3,52	3,49	+0,03

Iodure de potassium.

$$c_t = 1{,}16[1 + 0{,}004(t - 650)].$$

Point de fusion, 595°.

t.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
605°	1,00	0,95	+0,05
618	1,08	1,01	+0,07
640	1,07	1,11	−0,04
650	1,16	1,16	0,00
680	1,29	1,29	0,00

Iodure de sodium.

$$c_t = 2{,}30[1 + 0{,}004(t - 650)].$$

Point de fusion, 610°.

t.	c_t observée.	c_t calculée.	Différence.
615°	2,00	1,98	+0,02
650	2,30	2,30	0,00
670	2,43	2,48	−0,05
680	2,59	2,58	+0,01
700	2,72	2,76	−0,04

Chlorates { de potassium..... $c_1 = 0{,}454$ à 355°
de sodium........ $c = 0{,}653$ à 265°

Pour ces deux sels, l'intervalle de température dans lequel les mesures sont possibles n'étant que d'une dizaine de degrés, on ne peut guère étudier avec quelque précision la variation avec la température.

§ III. — *Discussion des résultats.*

L'examen des Tableaux qui précèdent montre immédiatement que, pour tous les sels étudiés, la conductibilité augmente avec la température, et que dans la limite des

erreurs d'expérience, l'accroissement de conductibilité est proportionnel à la température.

On peut admettre comme bien vraisemblable, *a priori,* que cette relation linéaire entre la conductibilité et la température

$$(1) \qquad c_t = c_0 [1 + \alpha(t - \theta)]$$

n'est qu'une relation approchée. La température θ, qui a été mise en évidence dans toutes les formules, est la température moyenne de toutes les expériences relatives au sel considéré ; si l'on suppose que la conductibilité est liée à la température par une fonction inconnue

$$(2) \qquad c_t = f(t),$$

l'équation (1) peut être considérée comme l'équation exacte de la tangente à la courbe (2) au point θ ; le coefficient α de la formule serait alors l'inverse de la soustangente à la courbe au même point.

Aux températures les plus éloignées de la température moyenne, on peut constater que les nombres calculés s'écartent assez notablement des nombres observés. Cet écart est, par exemple, assez considérable pour le chlorure de plomb qui a pu être étudié dans un intervalle de plus de 250° ; de 500° à 600°, les différences sont évidemment accidentelles ; au delà, la conductibilité mesurée est certainement plus forte que la conductibilité calculée ; la différence de $\frac{2}{10}$ ne saurait être attribuée à une erreur d'expérience ([1]). Désirant calculer les conductibilités moléculaires des corps étudiés, j'ai dû prendre la densité des sels fondus, comme je l'expliquerai un peu plus loin ; j'ai pris cette densité au voisinage de la température moyenne θ pour chacun d'eux.

([1]) On voit qu'une formule du second degré représente beaucoup mieux les expériences dans le cas de ce sel.

Le Tableau suivant donne les valeurs de cette densité d et le produit de la densité par le coefficient de variation de la conductibilité avec la température pour les sels étudiés :

Nature du sel.	Température.	Densité d.	$\alpha \times 10^3$.	$\alpha \times d \times 10^3$.
Azotate de potassium..	350°	1,84	5,0	9,20
» de sodium.....	350	1,84	5,0	9,20
» d'argent.......	350	3,90	2,7	10,5
» d'ammonium...	200	1,36	7,3	9,71
Chlorure de potassium.	750	1,63	6,8	11,0
» de sodium....	750	1,65	6,0	9,36
» de plomb.....	600	5,21	2,0	11,0
» de calcium...	750	2,21	4,6	10,2
Bromure de potassium.	750	2,10	4,5	9,45
» de sodium...	750	2,20	4,5	9,90
Iodure de potassium...	650	2,61	4,0	10,4
» de sodium.....	650	2,65	4,0	10,6
Chlorate de potassium.	355	2,00	»	»
» de sodium....	265	2,18	»	»

Si l'on tient compte de ce fait que le coefficient α ne saurait être déterminé avec une très grande exactitude, car une variation assez notable dans sa valeur n'apporte qu'un changement presque insignifiant dans la valeur des conductibilités calculées, on est amené à regarder le produit $\alpha \times d$ comme constant.

C'est là un simple fait dont il paraît difficile de donner une interprétation satisfaisante. On peut l'énoncer sous la forme suivante : La sous-tangente à la courbe représentant la variation de la conductibilité spécifique d'un sel avec la température, prise au point correspondant à une température θ, a une longueur proportionnelle à la valeur de la densité du sel prise à la même température θ.

Il y aurait évidemment eu intérêt à chercher si ce produit $\alpha \times d$ est constant pour un sel déterminé, comme on serait porté à le croire; malheureusement cette vérification n'est guère possible.

Si l'on admet, en effet, que ce produit est constant, comme la densité varie en raison inverse du binôme de dilatation, l'on devrait avoir $\alpha = A(1 + \beta\theta)$, A étant une constante et β le coefficient de dilatation du sel.

L'équation de la tangente à la courbe des conductibilités C au point θ serait donc

$$c_t = c_0[1 + A(1 + \beta\theta)(t - \theta)];$$

et l'on en déduit aisément que la courbe serait représentée par une équation de la forme

$$c = Ke^{A\left(\theta + \frac{\beta}{2}\theta^2\right)};$$

β étant de l'ordre des dix-millièmes, la différence entre la courbe et la tangente au point θ est trop petite pour être constatée avec certitude. On doit cependant remarquer que la courbe est toujours au-dessus de sa tangente et, par conséquent, que la conductibilité, calculée par la formule linéaire, doit être plus forte que la conductibilité observée. Quand les expériences auront pu être étendues à un intervalle de température assez grand pour que les températures extrêmes soient très éloignées de la température moyenne, on devra vérifier le fait; les expériences sur le chlorure de plomb sont d'accord avec cette conséquence.

Dans un ordre d'idées analogue, il était intéressant de voir s'il existe entre la variation de la conductibilité avec la température et la variation du coefficient de viscosité une relation analogue à celle que M. Bouty [1] a signalée dans le cas des dissolutions salines très étendues. Cette recherche a déjà été faite par M. Foussereau pour les corps qu'il a étudiés; je n'ai pas cru devoir reprendre des expériences directes sur ce sujet. Ces expériences ne peuvent guère s'effectuer que pour les corps aisément fu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III.

sibles, et, pour ceux-là, la méthode employée par M. Foussereau paraît la meilleure possible; elle consiste à étudier l'écoulement du sel fondu par un tube capillaire, comme dans les expériences classiques de Poiseuille. J'ai donc simplement adopté les nombres trouvés par M. Foussereau pour les coefficients de viscosité et comparé à mes mesures de conductibilité; le Tableau suivant résume cette comparaison :

Azotate de potassium.

t.	η.	c.	ηc.
334°..............	1,836	0,666	1,222
358..............	1,515	0,752	1,141

Azotate de sodium.

t.	η.	c.	ηc.
305°..............	2,654	1,009	2,677
340..............	2,008	1,237	2,484
355..............	1,781	1,334	2,376

Azotate d'ammonium.

t.	η.	c.	ηc.
162°..............	2,477	0,289	0,715
185..............	1,980	0,362	0,697

On voit qu'il ne semble y avoir aucune relation entre les valeurs de η et de c quand on compare les différents sels entre eux; *mais le produit du coefficient η par la conductibilité c varie peu avec la température pour chaque sel en particulier.* M. Foussereau était arrivé au même résultat; les erreurs, dont étaient entachées quelques-unes de ses mesures de résistance, étaient probablement assez constantes et n'influaient pas sur la détermination des coefficients de variation avec la température.

§ IV. — *Conductibilités moléculaires.*

La comparaison des conductibilités spécifiques des différents sels ne donne aucun résultat intéressant; il y avait lieu de chercher s'il n'en serait pas autrement de la considération des conductibilités moléculaires; cette considération a conduit M. Bouty à une loi remarquable dans le cas des dissolutions salines très étendues; on sait, d'ailleurs, que les résultats ainsi rapportés aux molécules des corps offrent, en général, un caractère de simplicité particulière.

J'ai déterminé, à cet effet, la densité de tous les sels dont j'avais déterminé la résistance par une méthode qui n'est au fond que la méthode du flacon; j'ai pris un petit vase, en verre ou en platine, suivant la température de l'expérience, et je l'ai rempli successivement d'eau et de sel liquide, à la température moyenne θ des mesures de conductibilité; j'ai fait les corrections de dilatation à la manière ordinaire; la température θ était déterminée par les méthodes précédemment décrites.

La connaissance de la densité permet de calculer les conductibilités moléculaires; ces conductibilités sont inscrites dans le Tableau suivant :

Nature du sel.	Température.	Équivalent.	Poids moléculaire.	Nombre d'équivalents par litre.	Nombre de molécules. par litre.	Conductibilité par équivalent.	Conductibilité moléculaire.
Azotate de potassium......	350	101	101	18,22	18,22	0,0397	0,0397
» de sodium..........	350	85	85	21,64	21,64	0,0602	0,0602
» d'argent..........	350	170	170	22,64	22,64	0,0539	0,0539
» d'ammonium........	200	80	80	18,80	18,80	0,0233	0,0233
Chlorure de potassium.....	750	74,5	74,5	21,88	21,88	0,0813	0,0813
» de sodium.......	750	58,5	58,5	28,20	28,20	0,1206	0,1206
» de plomb........	600	139	278	37,47	18,73	0,0526	0,1132
» de calcium.......	750	55,5	111	39,82	18,91	0,0294	0,0588
Bromure de potassium.....	750	119	119	17,64	17,64	0,0794	0,0794
» de sodium.......	750	103	103	21,35	21,35	0,1334	0,1334
Iodure de potassium.......	650	196	196	15,72	15,72	0,0738	0,0738
» de sodium.........	650	150	150	15,72	15,72	0,1301	0,1301
Chlorate de potassium.....	355	122,5	122,5	16,32	16,32	0,0278	0,0278
» de sodium.......	265	106,5	106,5	20,37	20,37	0,0320	0,0320

La conductibilité moléculaire γ_t ne demeure pas invariable avec la température ; comme la conductibilité spécifique c_t est liée à la température par la relation

$$c_t = c_0[1 + \alpha(t - 0)]$$

et que l'on a

$$\gamma_t = \frac{c_t E}{d_t},$$

d_t étant la densité à t° liée à la densité à 0°, d_0, par la relation

$$\frac{d_t}{d_0} = \frac{1 + \beta 0}{1 + \beta t},$$

E étant l'équivalent du sel et β son coefficient de dilatation, on voit que

$$\gamma_t = \gamma_0[1 + (\alpha + \beta)(t - 0)].$$

Pour tous les sels étudiés le coefficient α varie entre 2×10^{-3} et 6×10^{-3} ; je n'ai pas déterminé β avec une grande exactitude, mais des mesures de densité effectuées à différentes températures prouvent que ce coefficient est pour tous les sels de l'ordre de 5×10^{-4} ; l'erreur que l'on commet en adoptant cette valeur, si l'on veut étudier la variation de la conductibilité moléculaire avec la température, est absolument négligeable.

La considération du Tableau précédent conduit à des résultats remarquables.

1° *Sels de même base.* — Si l'on considère les divers sels de potassium et de sodium qui ont été étudiés, on remarque que le rapport de la conductibilité moléculaire de deux sels de même acide de ces métaux est indépendant de la température, puisque les coefficients de variation de la conductibilité spécifique avec la température α sont les mêmes, et les coefficients de dilatation β très peu différents. On peut calculer ce rapport constant pour tous les sels étudiés ; on obtient le résultat suivant :

	Azotates.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Chlorates (¹).	Moy.
	1,516	1,483	1,681	1,762	1,726	1,66
Diff. avec la moyenne...	−0,14	−0,18	−0,02	+0,10	+0,07	

Ce rapport n'est pas rigoureusement le même, mais si l'on tient compte des nombreuses expériences nécessaires pour le calculer, on est en droit de le considérer comme constant.

On doit donc conclure que *le rapport de la conductibilité moléculaire d'un sel de potassium à la conductibilité moléculaire d'un sel de sodium est indépendant de l'acide.*

2° *Acides analogues.* — L'analogie des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique permet de penser que l'on doit trouver une relation simple entre les conductibilités moléculaires des sels correspondants.

Si l'on examine le Tableau suivant, on constate en effet qu'*à égale distance du point de fusion, les conductibilités moléculaires des chlorures, bromures et iodures d'un même métal sont presque les mêmes.*

Potassium.

	Point de fusion.	Température.	$t-f$.	γ_t.
Chlorure......	700	750	50	0,0813
Bromure......	690	740	50	0,0755
Iodure........	595	645	50	0,0723

Sodium.

	Point de fusion.	Température.	$t-f$.	γ_t.
Chlorure......	715	750	35	0,1206
Bromure......	700	735	35	0,1240
Iodure........	610	635	35	0,1236

(¹) Le chlorate de sodium est ramené hypothétiquement à la température de 355° où l'on a mesuré la conductibilité du chlorate de potassium par la formule $c_t = c_0[1+\alpha(t-\theta)]$, où l'on a fait $\alpha = \frac{10}{2,65\times 10^3}$.

3° *Sels de même acide.* — Les sels de même acide, mais de base différente, ne semblent pas présenter de rapports bien intéressants : ils fondent d'ailleurs à des températures très diverses et il est rare qu'ils existent réellement à une même température ; on doit donc, pour comparer les nombres obtenus, les ramener hypothétiquement à une température intermédiaire quelconque; ce procédé est, en somme, assez peu légitime, et ne saurait conduire à des résultats aussi nets et aussi précis que ceux que nous venons d'énoncer tout d'abord. Signalons pourtant pour les azotates un fait intéressant : les conductibilités moléculaires 0,0397 de l'azotate de potassium et 0,0420 de l'azotate d'ammonium (supposée ramenée à 350°) sont très voisines l'une de l'autre; ces deux quantités diffèrent, au contraire, notablement des conductibilités moléculaires 0,0537 et 0,0602 de l'azotate d'argent et de l'azotate de soude, qui sont toutes deux peu différentes. On sait qu'en dissolution les deux premiers sels sont normaux, tandis que les deux autres sont anormaux.

§ V. — *Sels à l'état solide* [1].

Lorsqu'un sel se solidifie dans le tube à résistance, on est immédiatement averti du phénomène par l'accroissement de la résistance mesurée; cet accroissement se produit avec régularité; il arrive un moment où tout le sel est solidifié : la résistance acquiert alors une valeur bien déterminée, qui augmente rapidement quand la température diminue. Pour tous les sels que j'ai étudiés, cet accroissement de résistance est considérable; mais les mesures se font encore avec une grande régularité. La méthode des deux cylindres concentriques convient très bien à ce

(1) Ce Mémoire était à l'impression quand a paru un travail de M. L. Graetz (*Wiedemann's Annalen*, mai 1890), *Sur la conductibilité des sels solides et fondus*. L'auteur a presque exclusivement étudié les sels solides; les quelques mesures effectuées sur les sels liquides sont d'accord avec les miennes.

genre d'étude; pour le chlorure de potassium solide, par exemple, à une température un peu inférieure au point de fusion, la conductibilité est cinquante fois plus faible environ que celle du chlorure liquide à une température un peu supérieure. La diminution de la conductibilité avec la température est très grande; le coefficient de variation est au moins cent fois plus grand qu'à l'état liquide. J'ai fait sur ce sujet un assez grand nombre d'expériences, mais je ne crois pas devoir les relater : le changement de densité qui se produit au moment de la solidification produit dans la masse solide des fissures et des retraits qui rendent illusoire l'exactitude de mesures absolues sur ce sujet.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DES MÉLANGES DE SELS.

§ I. — *Sels sans action chimique les uns sur les autres.*

Dans le travail *Sur la conductibilité électrique des sels fondus,* que j'ai fait en collaboration avec M. Bouty, nous avions cherché s'il est possible de déduire la conductibilité d'un mélange d'azotate de potassium et d'azotate de sodium, des conductibilités connues c_t et c'_t de chacun de ces sels : comme ces deux corps ont même densité, si p et q sont les poids d'azotate de potassium et d'azotate de sodium mêlés, $\frac{p}{p+q}$ et $\frac{q}{p+q}$ représentent à la fois la composition en poids et la composition en volume du mélange; le coefficient de variation α étant le même pour les deux sels, nous avons vérifié que la conductibilité c''_t du mélange, entre 300° et 400°, pouvait se calculer par la formule

$$c''_t = \frac{pc_{350} + qc'_{350}}{p+q}\left[1 + \alpha(t - 350)\right]:$$

dans mes nouvelles expériences, j'ai cherché si la formule s'appliquerait aux mélanges d'autres sels.

J'ai, à cet effet, étudié la conductibilité des mélanges

renfermant p^{gr} de chlorure de potassium et q^{gr} de chlorure de sodium ; ces deux sels ont sensiblement la même densité et le même coefficient de variation.

J'ai effectué trois mélanges : je résume les expériences en un seul Tableau où sont indiquées les valeurs moyennes des conductibilités c''_t observées et calculées ; les conductibilités ont été rapportées à la température de 750°, les expériences ayant permis de vérifier la constance du coefficient de variation avec la température :

Composition.		c''_t		
p.	q.	observée.	calculée.	Différence.
0,66	0,33	2,10	2,33	— 0,23
0,50	0,50	2,62	2,60	+ 0,02
0,33	0,66	2,92	2,86	+ 0,06

Les différences sont très faibles, sauf pour le premier mélange.

Il est à remarquer que les mélanges ainsi formés fondent à une température très notablement inférieure aux températures de fusion des chlorures de potassium et de sodium (¹).

On est en droit de conclure de ces expériences que la loi des mélanges s'applique aux chlorures aussi bien qu'aux azotates ; mais les chlorures de potassium et de sodium ont sensiblement la même densité d et le même coefficient de variation de la conductibilité avec la température α. Il était intéressant de chercher ce que deviendrait la loi dans le cas de corps mêlés possédant des propriétés physiques nettement différentes. Les mélanges d'azotate d'argent et d'azotate de potassium ou de sodium m'ont paru très favorables à cette étude, car la densité de l'azotate d'argent est presque le double de la densité commune des deux autres azotates, et le coefficient de variation β la moitié du coefficient α des deux autres sels. La formule (1)

(¹) Entre 600° et 650° suivant la composition.

s'applique encore, l'expérience le prouve; mais il faut préciser ici que p et q représentent non plus le poids, mais les *volumes* des deux corps mêlés. Comme α et β sont des quantités très petites, on peut sensiblement confondre $\frac{\alpha}{4}$ et $\frac{\beta}{4}$ et écrire pour la valeur c''_t de la conductibilité du mélange

$$c''_t = \frac{pc_t + qc'_t}{p+q} = \frac{pc_{350} + qc'_{350}}{p+q}\left[1 + \frac{p\alpha + q\beta}{p+q}(t-350)\right].$$

Je résumerai encore les résultats de mes expériences en un Tableau unique formé comme précédemment.

Mélanges de p centimètres cubes d'azotate de potassium et de q centimètres cubes d'azotate d'argent.

		c		
p.	q.	observé.	calculé.	Différence.
0,66......	0,33	0,835	0,880	— 0,045
0,50......	0,50	0,928	0,972	— 0,044
0,33......	0,66	1,013	1,046	— 0,033

J'ai aussi fait des mesures sur deux mélanges d'azotate de sodium et d'azotate d'argent; la conductibilité observée est bien la moyenne de celle des corps mêlés, mais les valeurs des conductibilités de ces deux sels 1,233 et 1,302 sont trop rapprochées pour permettre à ces corps de servir utilement à ce genre de recherches.

§ II. — *Application des mesures de conductibilité à l'étude des réactions chimiques.*

M. Bouty [1] et M. Foussereau [2] ont montré quelle heureuse application l'on peut faire de la mesure de la conductibilité électrique des dissolutions à l'étude de certaines réactions chimiques; il serait particulièrement

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV.
(2) *Ibid.*

intéressant d'étendre cette application aux électrolytes fondus. Les autres procédés d'investigation employés d'ordinaire dans le cas des dissolutions tombent ici complètement en défaut ; on ne conçoit guère, par exemple, la possibilité d'étudier avec un calorimètre une réaction se produisant entre des corps portés à une température de 500°. Je n'ai pas cherché à entrer dans des détails qui seraient du domaine de la Chimie pure, mais je voudrais montrer, par des exemples très simples, combien l'électromètre pourrait être utile pour de semblables études.

En principe, on est averti que deux corps A et B, de conductibilités c_t et c'_t, mêlés dans la proportion de p volumes de A et de q volumes de B, réagissent chimiquement l'un sur l'autre, quand la conductibilité observée γ_t diffère sensiblement de la conductibilité c''_t calculée par la formule

$$c''_t = \frac{pc_t + qc'_t}{p+q}.$$

La différence $c''_t - \gamma_t$ fera grossièrement connaître l'intensité de la réaction ; mais de nombreuses complications peuvent se produire : il arrive par exemple que les corps mêlés ou ceux qu'ils produisent par leur réaction ne peuvent exister à l'état liquide à une même température ; l'étude de la conductibilité apporte néanmoins, même dans ce cas, de précieuses indications.

Premier exemple. — On prend un creuset renfermant 200^{gr} d'azotate de sodium fondu à 350°, et l'on introduit dans ce creuset le tube de porcelaine vertical T précédemment décrit ; la mesure de la résistance de la colonne liquide donne pour conductibilité spécifique du sel fondu 1,30. Au sel en fusion on ajoute un poids p de chlorure d'ammonium ; des gaz se dégagent, un corps solide se forme qui flotte dans le liquide environnant ; malgré la présence de ce solide, la mesure de la conductibilité s'effectue aisément. On parvient en effet facilement à empê-

cher le solide de pénétrer dans la partie utile du tube T; on constate ainsi que, tant qu'il reste du liquide, sa conductibilité demeure invariablement égale à 1,30 [1]. Quand on a ajouté un poids P de chlorure d'ammonium, toute la matière s'est solidifiée dans le creuset.

On peut conclure de là que le liquide est resté constamment de l'azotate de sodium; mais les poids 200 et p ne sont pas entre eux comme les poids équivalents d'azotate de sodium et de chlorure d'ammonium : la grande volatilité de ce dernier sel oblige, en effet, à l'employer en assez grand excès.

Si maintenant l'on vient à chauffer le résidu solide, on constate qu'il fond vers 700°, et l'on trouve que la conductibilité spécifique du liquide résultant est exactement à 750° égale à 3,40; c'est précisément la conductibilité du chlorure de sodium.

On voit donc que, dans l'expérience, la transformation du nitrate en chlorure de sodium se fait intégralement: M. Joulie [2], qui a démontré le fait par des analyses chimiques, a proposé cette réaction comme méthode de dosage des nitrates; la mesure de la conductibilité permet d'arriver aisément aux mêmes conclusions.

Deuxième exemple. — L'acide borique en dissolution conduit fort mal l'électricité; il était intéressant de chercher si la fusion le rendrait meilleur conducteur. A l'état fondu, ce corps attaque la porcelaine, mais cette attaque se produit assez lentement et l'on peut encore, dans la mesure de sa conductibilité, employer la même méthode, à condition toutefois de ne plonger le tube à résistance dans le creuset plein d'acide borique fondu que le temps nécessaire à une mesure.

On constate ainsi que, entre 700° et 900°, la conducti-

---

(1) En ramenant la température à 350°.
(2) *Moniteur scientifique*, 1881.

bilité demeure très faible; elle est tout au plus de l'ordre de la conductibilité de la porcelaine elle-même et ne saurait, par conséquent, être mesurée avec précision par la méthode employée.

Si, à l'acide borique fondu, l'on vient à ajouter un oxyde métallique tel que l'alumine, on voit qu'une assez faible quantité d'alumine se dissout, et la conductibilité n'est pas accrue d'une façon appréciable. On peut donc dire que la quantité de borate d'alumine formée est peu considérable; Ebelmen ([1]) a d'ailleurs montré que, dans ces conditions, l'alumine était plutôt à l'état de dissolution qu'à l'état de combinaison dans l'acide borique; la très faible conductibilité du mélange tend à confirmer cette manière de voir.

Si, au lieu d'ajouter de l'alumine, on ajoute de la soude caustique ou du carbonate de soude, on constate que l'on peut à la longue et surtout en élevant un peu la température, dissoudre une notable quantité de ces corps dans l'acide borique. La conductibilité croît au fur et à mesure que le poids p de soude ajouté va en augmentant, et l'accroissement est presque proportionnel à p. A partir d'un certain moment, la conductibilité demeure invariable; il est malaisé de connaître exactement les proportions du mélange à cet instant, à cause de la grande volatilité de l'acide borique; elles ne semblent toutefois pas éloignées de correspondre à des équivalents égaux d'acide borique et de soude. La conductibilité maxima ainsi observée est, à 750°, voisine de 0,098. J'ai mesuré, à la même température de 750°, la conductibilité du borax pur fondu et j'ai trouvé en moyenne 0,114. Cette valeur est assez voisine de la précédente; néanmoins, l'écart est supérieur aux erreurs possibles d'observation; la transformation de l'acide borique en borax n'est peut-être pas effectuée complètement dans les conditions de l'expérience; on sait

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. XXXII.

d'ailleurs que l'acide borique forme, avec la soude, un grand nombre de sels de compositions différentes.

CHAPITRE V.

ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ DE LA PORCELAINE.

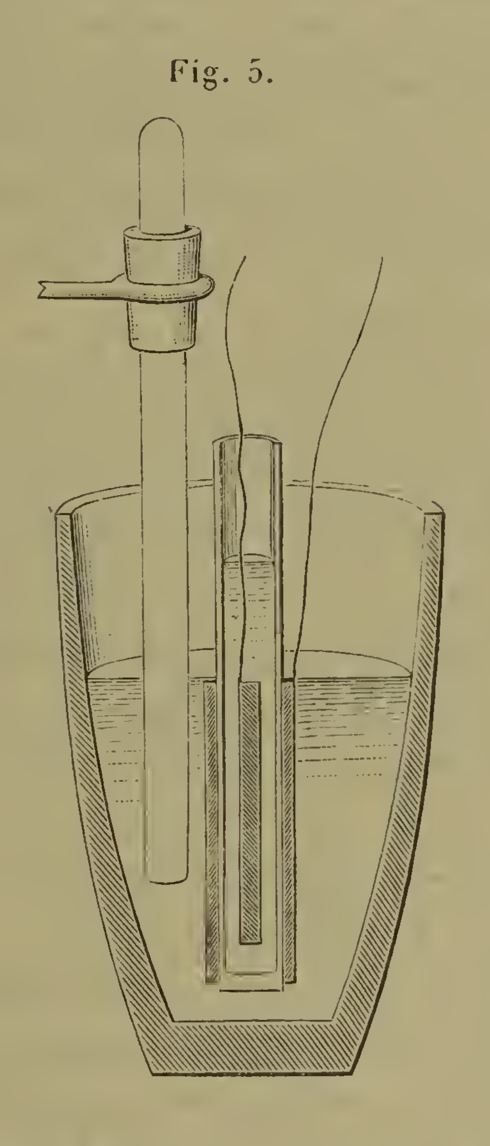
Une des méthodes que j'ai décrites pour mesurer les résistances électriques des sels fondus nécessite, pour conduire à des résultats corrects, la connaissance de la conductibilité de la porcelaine; j'ai été ainsi amené à étudier spécialement ce corps. La question présente, d'ailleurs, par elle-même, un certain intérêt. De nombreux expérimentateurs ont constaté que la porcelaine, portée aux hautes températures, devient notablement conductrice; mais on a fait peu de mesures sur ce sujet. Dans le travail que j'ai déjà cité, M. Foussereau résume et critique les expériences faites avant ses propres recherches; je n'insisterai donc pas sur cet historique. La méthode employée par ce savant est la méthode classique de mesure des grandes résistances; on calcule le temps nécessaire pour charger, à une différence de potentiel connue, par une force électromotrice donnée, un condensateur à travers la résistance à mesurer. M. Foussereau prenait pour condensateur l'électromètre même qui doit faire connaître la différence de potentiel. La méthode est très élégante, mais n'annule pas les erreurs que ne manquent pas d'apporter les phénomènes de polarisation. Les expériences de M. Foussereau ont été étendues de 50° à 210°; il a trouvé que la résistance spécifique variait entre ces limites de température de $21^{\text{ohms}},50 \times 10^{14}$ à $6^{\text{ohms}},51 \times 10^{8}$.

J'ai constaté qu'en prenant des tubes de 3^{mm} d'épaisseur environ et de 6^{cm} de hauteur, on obtient une résistance suffisamment petite pour être appréciée par la méthode électrométrique ordinaire dès 400°. Dès lors j'ai appliqué cette méthode à la mesure des résistances con-

sidérées, et j'ai par là même éliminé les erreurs dues à la polarisation, qui interviennent dans tous les autres procédés.

Un tube cylindrique fermé par un bout est plein de sel fondu ; il plonge dans un creuset plein du même sel (*fig.* 5); deux électrodes d'argent amènent le courant,

Fig. 5.



l'une à l'intérieur, l'autre à l'extérieur du tube de porcelaine ; deux autres électrodes, également en argent et isolées des précédentes, prennent la différence de potentiel qui existe de part et d'autre du tube. Cette différence de potentiel est bien celle qui est due au passage du courant, car il n'existe pas de polarisation sensible entre les deux électrolytes, porcelaine et sel fondu, et, d'autre part, on peut, comme nous l'avons vu, annuler toute différence de potentiel entre l'argent et le sel fondu.

Il est nécessaire que les deux électrodes cylindriques constituées par le sel fondu gardent bien la même hauteur, pour que la résistance à mesurer demeure invariable; à cet effet, le tube est rempli de sel jusqu'à une hauteur de 2^{cm} au-dessus du niveau extérieur du liquide; les variations de niveau dues à l'évaporation n'ont plus d'influence pour ce tube; dans le creuset extérieur on place un piston en porcelaine que l'on peut plus ou moins enfoncer à volonté; on arrive ainsi à maintenir le niveau invariable, la légère coloration laissée par le sel sur les parois du creuset permettant de voir facilement les abaissements qui tendent à se produire.

Si l'on fait passer pendant assez longtemps le courant à travers la porcelaine, on pourrait s'attendre à constater une augmentation de résistance analogue à celle que M. Warburg [1] a signalée dans le cas du verre, due à une couche siliceuse déposée par électrolyse sur les parois du tube; je n'ai pas constaté ce phénomène dans mes expériences; les courants employés sont très faibles (leur intensité étant en moyenne de 3×10^{-4} ampères) et permettent d'éviter cette cause d'erreur; en outre, la présence des sels de sodium employés comme électrodes empêche sans doute la formation du dépôt.

Par cette méthode, la mesure d'un échantillon donné de porcelaine s'effectue avec la plus grande régularité et la plus grande facilité; malheureusement, les mesures absolues ne peuvent être obtenues que d'une façon assez peu précise. Il est impossible de comparer la résistance à celle d'une dissolution; il est nécessaire de mesurer les dimensions des tubes employés; ces tubes ne s'obtiennent dans le commerce que très grossièrement cylindriques; on détermine les diamètres moyens extérieurs et

---

(1) *Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg in B.*, t. XXI, p. 2; 1884.

intérieurs par des jaugeages, mais le résultat n'est évidemment qu'approché ([1]).

En présence de cette difficulté, je n'ai pas cru devoir procéder à des mesures sur de nombreux échantillons; je me suis contenté de prendre la résistance des tubes en porcelaine de Bayeux qui me servaient dans les expériences sur les sels fondus.

Le Tableau suivant donne la conductibilité d'un échantillon de porcelaine de Bayeux.

Les valeurs absolues sont données par la formule

$$c_t = \frac{L\frac{r_e}{r_i}}{2\pi h \times R_t};$$

R_t est la résistance du tube mesurée à t^o, r_e le rayon moyen extérieur, r_i le rayon intérieur, h la hauteur du cylindre traversé par le courant.

$$h = 6^{cm},2, \qquad r_e = 0^{cm},97, \qquad r_i = 0^{cm},65,$$

$$\frac{r_e}{r_i} = 1,492, \qquad \log \text{vulg.} \frac{r_e}{r_i} = 0,1733, \qquad \log \text{nat.} = 0,3987.$$

t.	c_t obs.	c_t calc.	Différence.
400.......	$6,8 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^{-6}$	— 1,8
450.......	11,2	12,0	— 0,8
500.......	14,9	15,5	— 0,6
550.......	18,2	19,0	— 0,8
600.......	23,0	22,6	+ 0,4
650.......	26,5	26,2	+ 0,3
700.......	28,9	29,9	— 1,0
750.......	33,0	33,7	— 0,7
800.......	39,8	37,5	+ 1,7
850.......	43,8	41,4	+ 2,4
900.......	50,2	45,4	+ 4,8

([1]) Il y a une correction à effectuer relative au fond du tube; on peut déterminer la valeur de cette correction en opérant successivement avec des hauteurs différentes; elle est, d'ailleurs, très faible.

Les nombres sont calculés par la formule

$$c_t = (0,0573\,t + 0,0000125\,t^2 - 16,30) \times 10^{-6}.$$

Les conductibilités ont été relevées sur une courbe construite sur ces observations. On voit que la formule à deux termes représente très suffisamment les expériences de 500° à 800°; en deçà et au delà de ces limites, elle ne suffit plus. Il faudrait avoir recours à une fonction exponentielle; je n'ai pas cru devoir calculer une formule de ce genre, le but que je me proposais étant surtout de pouvoir corriger les valeurs des résistances liquides dans l'intervalle de mes mesures sur ce sujet.

La variation de la conductibilité avec la température est très rapide ; dans un intervalle de 10°, il est facile, par la méthode que je viens de décrire, d'obtenir une trentaine de valeurs très régulièrement ascendantes et bien déterminées; pendant le même temps le couple thermo-électrique donne au contraire une déviation galvanométrique presque constante. On pourrait peut-être utiliser ce fait pour repérer les températures données par cette mesure, concurremment avec un couple. La formule interpolée entre deux températures permettrait même d'obtenir des mesures absolues; ce procédé est malheureusement un peu compliqué : il pourrait néanmoins rendre quelques services.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES QUI SE PRODUISENT AU CONTACT DES ÉLECTRODES ET DE L'ÉLECTROLYTE.

Nous avons jusqu'ici considéré uniquement le passage de l'électricité dans l'électrolyte, sans nous occuper des divers phénomènes qui peuvent se produire au contact du

liquide et des électrodes métalliques; la seconde Partie de ce travail sera consacrée à l'étude de ces phénomènes.

Plusieurs cas sont à distinguer, que nous examinerons successivement :

1° Les deux électrodes sont de même métal et maintenues à la même température; il s'établit entre elles une force électromotrice en sens inverse du courant qui traverse l'électrolyte; elles se polarisent.

2° Les deux électrodes sont de même métal, mais leurs températures sont inégales; alors même qu'aucune force électromotrice étrangère n'est introduite dans le circuit métallique qui les réunit, elles deviennent le siège d'une force électromotrice thermo-électrique.

3° Les deux électrodes peuvent enfin être formées de métaux différents; on constitue ainsi un couple voltaïque possédant une force électromotrice qui lui est propre.

CHAPITRE I.

POLARISATION DES ÉLECTRODES.

La théorie de la polarisation des électrodes dans un sel en dissolution présente encore une assez grande obscurité; l'absence de dissolvant diminue sans doute la complication des phénomènes dans le cas des électrolytes fondus, mais la difficulté des expériences et l'impossibilité où l'on est d'opérer avec certains métaux tels que le mercure, rend illusoire l'avantage que l'on peut espérer tirer de cette simplification. J'étudierai seulement ici [1] un point très particulier.

---

[1] On pourrait, par exemple, chercher s'il existe entre le maximum de la constante capillaire d'un *métal fondu polarisé* servant de cathode et le maximum de polarisation de cette cathode une relation analogue à celle qu'a signalée M. Pellat, dans le cas d'une cathode en mercure en contact avec de l'eau acidulée; je me propose de revenir sur ces questions.

Quand une auge électrolytique est traversée par un courant dont l'intensité I est supérieure à une certaine limite, on ne remarque plus d'accroissement de la force électromotrice de polarisation établie entre les deux électrodes, il existe un maximum de polarisation P ; la valeur de ce maximum varie avec la température. On peut, dans le cas des sels fondus, suivre cette variation dans un grand intervalle de température ; c'est ce que je me suis proposé de faire.

Le maximum P est d'autant plus rapidement atteint que les électrodes employées sont de plus faible étendue ; on peut donc se servir de fils pour hâter l'établissement de ce maximum. Il faudrait cependant bien se garder d'employer comme cathode une électrode à la Wollaston, au moins dans le cas des sels alcalins, de l'azotate de sodium par exemple. Le sodium qui se dégage au pôle négatif attaquerait en effet aux hautes températures le verre qui entourerait le fil métallique, et l'on obtiendrait, entre le fil plongeant dans le silicate fusible ainsi formé et la lame baignée d'azotate pur, une force électromotrice qui, avec l'argent, par exemple, atteindrait $\frac{2}{3}$ de volt ; cet exemple d'une erreur facile à commettre montre combien les questions les plus simples se compliquent dans l'étude de ces phénomènes, quand on dépasse les températures ordinaires.

Pour déterminer simplement la valeur de la force électromotrice P, il suffit de prendre une pile de force électromotrice E connue bien constante et supérieure à P, et d'introduire dans le circuit une résistance R ; si l'on désigne par ρ la résistance de tout le reste du circuit, y compris la résistance de l'électrolyte, et par ε la force électromotrice qui existe aux deux extrémités de R, on a

$$\varepsilon = \frac{E - P}{R + \rho} R.$$

On peut d'ailleurs rendre R très grand par rapport à

ρ et l'on a simplement

$$\varepsilon = E - P.$$

Pour s'assurer que la résistance R est assez grande pour que l'on puisse ainsi négliger ρ devant R, il suffit de faire varier R et de constater que la valeur de P reste la même.

Pour avoir dans ces mesures, ainsi que dans toutes celles que j'ai faites ultérieurement, des valeurs absolues des forces électromotrices, j'ai pris comme piles de grands éléments Daniell montés au zinc | sulfate de zinc | sulfate de cuivre | cuivre, et j'en ai déterminé la force électromotrice par la décharge d'un condensateur à travers un galvanomètre balistique du système Thomson, en prenant comme étalon un élément Gouy dont M. Pellat avait bien voulu déterminer la force électromotrice.

Le Tableau suivant, relatif à la polarisation de fils d'argent (¹) dans de l'azotate de sodium, montre comment varie la force électromotrice P avec la température :

(¹) On pouvait se demander si la force électromotrice opposée au courant ne serait pas due, dans le cas de l'argent, à la formation d'une pile argent | azotate de sodium | azotate d'argent | argent, le groupe AzO^3, qui se porte au pôle +, pourrait en effet attaquer l'argent et donner naissance à de l'azotate.

Il est possible de constater directement l'existence de courants dus à des différences de concentration de l'azotate d'argent dans l'azotate de sodium fondu baignant deux électrodes d'argent séparées par un vase poreux. Le métal qui plonge dans le mélange le plus riche en argent est positif; la force électromotrice varie avec la différence de concentration et augmente avec cette différence. Mais il ne semble pas que l'existence de ces courants puisse ici expliquer les phénomènes de polarisation; la force électromotrice du couple de différence de concentration croît en effet avec la température, tandis que la polarisation diminue; le groupe AzO^3 ne semble pas d'ailleurs, dans les conditions de l'expérience, attaquer l'argent pour former de l'azotate; car si l'on augmente un peu l'intensité du courant, on voit des vapeurs rutilantes se dégager nettement au pôle +; enfin, s'il se formait de l'azotate d'argent, cet azotate devrait petit à petit se répandre dans toute la masse et supprimer complètement la polarisation, comme la chose arrive par l'adjonction d'une faible trace de ce sel dans le nitrate alcalin fondu.

Température.	ρ observée.	ρ calculée.
330°	0,33	0,33
340	0,27	0,27
350	0,22	0,22
360	0,20	0,18
370	0,16	0,16
380	0,14	0,13
390	0,12	0,11
400	0,10	0,10
410	0,09	0,08
415	0,08	0,08
440	0,02	0,05

Les nombres sont calculés à l'aide de la formule

$$\rho = \frac{0,33}{1 + 0,02(t - 330) + 0,0002(t - 330)^2}.$$

On voit que la force électromotrice maxima de polarisation des électrodes d'argent dans l'azotate tend vers zéro quand la température tend vers la température (460° environ) de décomposition du sel; la formule représente bien les résultats des expériences jusqu'à 410°, mais au delà la polarisation observée devient plus faible que la valeur calculée, et s'annule sensiblement vers 460°.

Il y avait lieu de se demander si ce résultat est général et subsiste d'une part quand on change la nature de l'électrolyte, d'autre part quand on emploie des électrodes formées de métaux différents.

Si l'on remplace l'azotate de sodium par l'azotate de potassium, on constate encore que la polarisation des fils d'argent diminue quand la température augmente, et tend vers zéro quand la température tend vers 515° (température de décomposition du sel).

L'azotate d'ammonium, le chlorate de potassium et le chlorate de sodium donnent les mêmes résultats; mais, pour ces sels, la température de fusion étant extrêmement

voisine de la température de décomposition, la polarisation tombe presque immédiatement à zéro.

Si l'on fait un mélange d'azotate de potassium et d'azotate de sodium, à équivalents égaux, la température de décomposition est très abaissée; on constate encore qu'à cette température, la polarisation de l'argent est presque nulle.

On peut remplacer les fils d'argent par des fils d'or et recommencer les mêmes expériences, la polarisation n'a pas la même régularité qu'avec l'argent; néanmoins les expériences se font encore facilement; dans le nitrate de soude, la valeur de la polarisation est sensiblement plus forte, mais elle baisse quand la température augmente; elle a encore une valeur de $0^{volt},2$ quelques degrés avant la température de décomposition, puis elle tombe à zéro, quand les vapeurs rutilantes apparaissent.

Cette chute est encore plus marquée dans le chlorate de potassium; quelques instants avant de se décomposer en donnant de l'oxygène, ce corps devient le siège d'une légère ébullition; la polarisation des lames d'or est encore voisine de $0^{volt},4$ à ce moment; mais quand les bulles d'oxygène apparaissent, elle tombe brusquement au-dessous de $0^{volt},09$.

J'ai constaté exactement les mêmes faits en employant des électrodes de fer.

On peut donc conclure de ces expériences qu'à la température de décomposition d'un sel (azotate ou chlorate), la polarisation des électrodes des métaux non attaqués par ce sel est nulle.

Il est intéressant de rapprocher ce fait d'une remarque faite par M. Bouty dans un travail sur la conductibilité de l'acide azotique. M. Bouty [1] avait constaté que dans l'acide azotique pur, de concentration supérieure à 4 équi-

(1) Mémoires du centenaire de la Société philomathique.

valents d'eau, la polarisation d'électrodes de platine est extrêmement faible. On sait que l'acide concentré se décompose presque spontanément à la température ordinaire.

Il n'est guère possible de donner, dans l'état actuel de nos connaissances sur les phénomènes de polarisation, une interprétation absolument certaine de ce fait que la polarisation est nulle à la température de décomposition. Si l'on admet que le maximum de polarisation est l'équivalent de l'énergie dépensée dans la réaction électrolytique, on serait amené à supposer que, par l'élévation de température, le sel $Na\,AzO^3$ se décompose spontanément en donnant les deux ions Na et AzO^3; si les produits de la décomposition par la chaleur qui peuvent être recueillis sont autres, vapeurs rutilantes et azotate, le fait serait attribuable à des réactions secondaires entre le sodium produit et l'azotate. C'est là une simple hypothèse; il est intéressant d'observer que dans cette idée la chaleur donnerait naissance à une dissociation analogue à celle qu'une dissolution très étendue produirait d'après M. Arrhénius ([1]).

Il convient de rappeler ici un fait que j'ai signalé plus haut : la polarisation d'électrodes d'argent est rigoureusement nulle à toute température dans de l'azotate d'argent fondu.

De même une trace d'azotate d'argent, introduite dans un azotate alcalin en fusion, annule complètement la polarisation des électrodes en argent.

CHAPITRE II.

PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES A LA SURFACE DE CONTACT D'UNE ÉLECTRODE ET D'UN ÉLECTROLYTE FONDU.

Le contact de deux lames d'un même métal inégalement chaudes avec un liquide développe une force thermo-électrique; le fait est connu depuis longtemps et de nombreux

---

([1]) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1887-89.

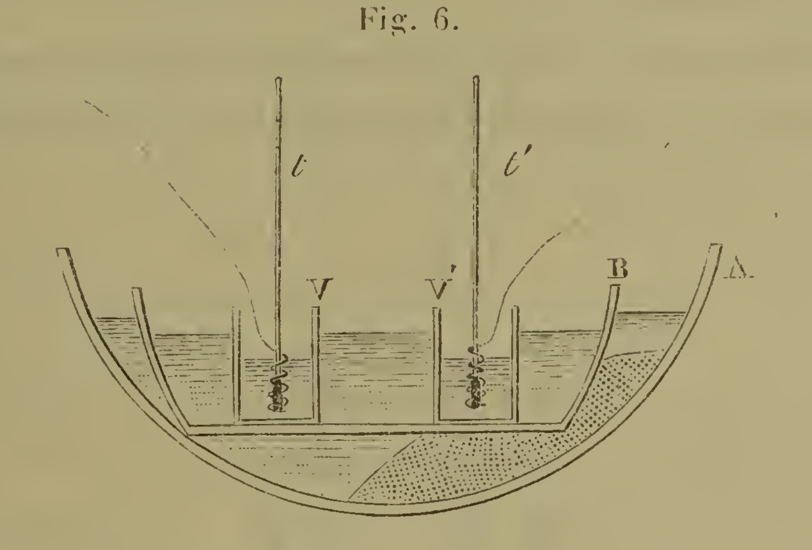
expérimentateurs l'ont étudié dans le cas des dissolutions (¹). M. Bouty, en particulier, a fait sur ce sujet des mesures nombreuses et très précises. Je ne crois pas que l'on ait essayé jusqu'à présent des mesures analogues dans le cas des électrolytes fondus.

§ I. — *Description de la méthode.*

Pour déterminer la force électromotrice développée à la surface de contact d'une électrode et d'un électrolyte fondu, j'ai employé la méthode d'opposition de Poggendorff, en remplaçant le galvanomètre par un électromètre de M. Lippmann.

L'appareil thermo-électrique est formé de deux petits vases V et V', en terre poreuse (*fig.* 6), remplis de l'électro-

Fig. 6.



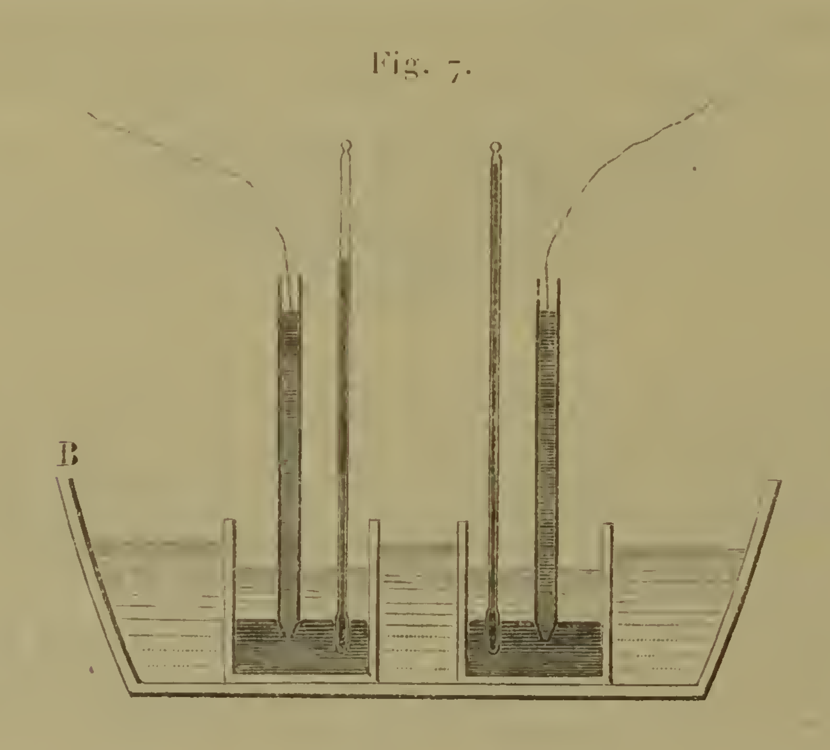
lyte fondu et plongeant dans un bain du même sel, B. Deux fils d'un même échantillon de métal entourent les réservoirs de deux thermomètres à mercure t et t', gradués jusqu'à 460° et comparés tous deux à un thermomètre étudié dans des expériences antérieures; ces fils plongent chacun dans l'un des vases, et sont reliés par leurs extrémités à l'électro-

(¹) *Voir*, pour l'historique de cette question, Bouty, *Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 230.

mètre. Le système ainsi formé est chauffé dans une capsule A renfermant, d'un côté un liquide, de l'autre du sable. On peut de la sorte provoquer entre les deux surfaces de contact du fil et de l'électrolyte des différences de température bien déterminées, qui peuvent atteindre 50°. Il faut avoir soin, au moment de chaque mesure, d'éteindre le feu; les températures t et t' des deux thermomètres passent ainsi chacune par un maximum et varient très lentement; on évite en outre une assez grave cause d'erreur, due à l'agitation du liquide autour des électrodes, agitation qui pourrait produire une force électromotrice presque comparable à celle que l'on veut mesurer. Quand on a effectué une série de mesures où la température t est restée supérieure à t', on tourne la capsule B dans la capsule A et, le vase c' s'échauffant maintenant plus rapidement que le vase c, on obtient des températures telles que t est inférieur à t'.

On peut encore n'employer qu'un seul vase poreux renfermant un thermomètre entouré de l'un des fils; l'autre fil est placé dans le bain environnant.

Fig. 7.



Le fil extérieur s'échauffe d'abord beaucoup plus vite que le fil intérieur; mais, après que le fourneau a été éteint,

il se refroidit plus rapidement, et le fil intérieur plus lentement : on obtient ainsi l'inversion des deux températures.

Quand le métal est fondu dans les conditions de l'expérience, la mesure de la force électromotrice se fait encore d'une façon analogue. Les deux vases poreux (*fig.* 7) renferment dans leurs parties inférieures le métal fondu ; au-dessus se trouve le sel ; les thermomètres indiquent la température de la surface de contact. Les deux métaux sont réunis à l'électromètre par l'intermédiaire d'un conducteur de même métal contenu dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités ; le métal est liquide à la partie inférieure, solide à la partie supérieure.

§ II. — *Résultats des expériences.*

Les mesures les plus intéressantes, et les seules qui puissent se faire avec précision, sont relatives à un métal et à un sel de ce métal. On évite ainsi les erreurs que feraient, dans d'autres cas, commettre les phénomènes de polarisation.

Pour faire une expérience, il faut d'abord mesurer la force électromotrice e qui peut exister entre les deux fils à une même température θ, et s'assurer que cette force électromotrice ne varie pas sensiblement avec la valeur absolue de cette température θ ; il faut, en outre, que cette force électromotrice ne varie pas pendant la durée des mesures et qu'elle soit très faible. On provoque ensuite une différence entre les températures t et t' des deux fils, et l'on mesure la force électromotrice résultante E ; en retranchant e de E, on aura la force thermo-électrique correspondant à la différence de température $t - t'$.

Le Tableau suivant se rapporte à une des mesures effectuées avec de l'argent plongeant dans de l'azotate d'argent fondu.

t°.	t'°.	$t - t'$.	$E^{volts} \times 10^5$.	$(E - e) \times 10^5$.	$\frac{E - e}{t - t'} \times 10^5$.
280	230	+50	−1350	−1350	27
290	247	+43	−1138	−1118	26
300	260	+40	−1140	−1120	28
300	283	+17	− 479	− 459	27
280	290	−10	+ 280	+ 300	28
225	240	−15	+ 415	+ 435	29
200	240	−40	+1140	+1160	29.
200	250	−50	+1130	+1250	25
290	290	0	− 20	0	»
330	330	0	− 20	0	»

L'examen de ce Tableau montre que la force thermo-électrique est proportionnelle à la différence de température $t - t'$, et indépendante de la valeur absolue des températures.

Le métal chaud est, à l'extérieur, le pôle négatif du couple thermo-électrique, et, pour une différence de θ°, la valeur de ε est

$$\varepsilon = + 0^{volt},000270.$$

Les températures ont d'ailleurs été corrigées, comme il a été précédemment expliqué, et sont rapportées au thermomètre à air.

J'ai effectué des mesures analogues avec le zinc plongeant dans du chlorure de zinc fondu : la valeur de ε est différente ; on a

$$\varepsilon = - 0^{volt},000130 ;$$

le zinc chaud est ici le pôle positif.

Pour l'étain fondu au contact du chlorure d'étain fondu, on trouve une valeur plus faible :

$$\varepsilon = + 0^{volt}.0000280.$$

Il est à remarquer que les nombres ainsi obtenus sont presque identiques à ceux qu'avait trouvés M. Bouty dans le cas des dissolutions concentrées (0^{volt},00024 pour l'argent dans l'azotate d'argent, 0^{volt},00012 pour le zinc).

La température de l'un des vases peut s'abaisser au delà de la température de fusion du sel en expérience ; la mesure reste encore possible un certain temps, le sel solidifié étant encore assez bon conducteur aux hautes températures; on ne constate aucun changement appréciable dans la valeur de la force électromotrice rapportée à une différence de température de 1°. Si le sel vient à se solidifier également dans le second vase, la force électromotrice demeure encore invariable. On peut donc conclure de là que la force électromotrice au contact d'un métal et d'un de ses sels est la même, que le sel soit à l'état liquide ou à l'état solide.

Si l'on fait des mélanges d'un sel du métal employé et d'un autre sel de même acide, on obtiendra encore des mesures correctes de la force thermo-électrique; aussi bien dans ce cas les phénomènes de polarisation seront éliminés et ne pourront troubler les résultats.

J'ai cherché comment variait la force électromotrice thermo-électrique au contact de l'argent et des mélanges d'azotate de sodium et d'argent, quand on fait varier la composition du mélange; j'ai opéré des mesures avec quatre mélanges différents ; le Tableau suivant montre les résultats obtenus; dans ce Tableau, x représente le poids d'azotate d'argent contenu dans 1^{gr} du mélange.

		$E \times 10^5$ volts	
x.	$1-x$.	observé.	calculé.
1	0	27	27
0,66	0,33	32	32
0,5	0,5	34	35
0,33	0,66	40	39
ε	1 — ε	50	50

Les nombres calculés sont donnés par la formule

$$E = \frac{58,16}{1,154 + x}.$$

On voit que la force électromotrice est presque doublée dans le cas où il n'y a plus, dans l'azotate de sodium, qu'une trace d'azotate d'argent.

Quand on a ainsi affaire à des mélanges, il ne faut pas laisser le sel se solidifier dans l'un des vases; car des inégalités dans la solidification donnent naissance à des différences de concentration autour de ces électrodes, et ces différences de concentration produisent, comme je l'ai déjà montré, des forces électromotrices assez considérables.

CHAPITRE III.

PILES A ÉLECTROLYTES FONDUS.

Si l'on plonge dans un sel fondu ou porté à une température assez élevée pour devenir bon conducteur deux métaux de nature différente, on constitue une pile voltaïque.

Dans une Note historique sur les piles à électrolytes fondus ([1]), M. Henri Becquerel a rappelé que son grand-père, A.-C. Becquerel, avait déjà constaté le fait. L'une des dispositions qu'employait ce physicien consistait à fondre du nitrate de potasse dans un creuset de platine et à y plonger une tige de charbon dont la pointe était incandescente; une autre disposition consistait à plonger deux métaux différents, une tige de fer et une tige de cuivre par exemple, dans un silicate en fusion. La combustion du charbon dans les nitrates a, d'ailleurs, été souvent proposée comme source d'électricité ([2]). Ces diverses dispositions sont fort compliquées au point de vue théorique et se prêteraient mal à des recherches systé-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 444; 1890.

([2]) *Voir* JABLOCHKOFF, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 1052. — BRARD, *ibid.*, t. XCV, p. 89 et 1158. — FABRINGI et FARKAS, *ibid.*, t. CVI, p. 1197.

matiques ; j'ai cherché à constituer des éléments particulièrement simples et à en étudier les constantes. Malheureusement on ne peut songer ici à vérifier numériquement les conséquences de la théorie : on peut tout au plus espérer une vérification du sens général des phénomènes.

On ne saurait, dans ce genre de recherches, demander des mesures aussi nettes et aussi correctes que celles relatives à la conductibilité, par exemple. Il importe d'ailleurs de ne pas oublier que dans le cas beaucoup plus simple des piles hydro-électriques, les résultats obtenus par divers physiciens sont fort peu concordants ; MM. Braun ([1]), Czapski ([2]), Gockel ([3]), par exemple, trouvent, pour des éléments analogues au Daniell, des résultats souvent en désaccord absolu pour la comparaison de la chaleur chimique et de la chaleur voltaïque. Dans une question connexe beaucoup moins compliquée, la détermination du coefficient de variation de la force électromotrice du Latimer Clark avec la température, les nombres obtenus par d'illustres savants oscillent depuis 0,00041 (Wright et Thomson) jusqu'à 0,00082 (lord Rayleigh et Helmholtz).

J'ai néanmoins pensé qu'il y avait un grand intérêt à aborder la question. Il paraît impossible de prévoir, *a priori*, d'une façon certaine si dans une pile à électrolytes fondus la chaleur du foyer va intervenir d'une façon spéciale pour produire de l'électricité, ou si, au contraire, tout se passe comme dans les piles ordinaires.

On devra, dans le second cas, vérifier que ces éléments pyro-électriques obéissent aux lois établies pour les piles hydro-électriques, et dans le premier, on devra trouver des résultats tout différents.

Je rappelle en quelques mots les résultats de la théorie.

([1]) *Wiedemann's Annalen*, t. V, 1878; t. XXV, 1882; t. XXVII, 1882.
([2]) *Ibid.*, t. XXI, p. 209; 1884.
([3]) *Ibid.*, t. XXIV, p. 612.

Supposons que la pile soit le siège d'une réaction chimique dégageant une quantité de chaleur q par équivalent du corps formé dans son intérieur. M. Ed. Becquerel avait cru pouvoir déduire de ses expériences que toute cette chaleur était employée à produire le courant, et, par conséquent, que la force électromotrice de la pile E pouvait se calculer *a priori* par la formule

$$E = 4{,}17 \times q \times 0{,}1035 \times 10^{-4} = \frac{q}{10\,000} \times 0{,}432,$$

en admettant qu'un coulomb décompose $0{,}1035 \times 10^{-4}$ de l'équivalent électrochimique d'un corps exprimé en grammes.

De nombreux expérimentateurs (Favre, M. Raoult, etc.) ont montré que cette loi est le plus souvent en défaut; Helmholtz ([1]) a donné l'interprétation complète des phénomènes en s'appuyant sur les deux principes de la Thermodynamique. Il trouve que la force électromotrice réelle E_1 n'est plus égale à E, mais que l'on a

$$E_1 = E + T\frac{dE_1}{dT}. \tag{1}$$

D'autre part, par l'application des mêmes principes, M. Lippmann ([2]) arrivait, vers la même époque, à une relation importante; si l'on désigne par c la chaleur spécifique du système qui constitue la pile, et par m la quantité d'électricité qui la traverse, on a

$$\frac{1}{T}\frac{dc}{dm} = K\frac{d^2E}{dt^2}. \tag{2}$$

Ce sont les conséquences des relations (1) et (2) que nous allons chercher à vérifier.

([1]) Helmholtz, *Zu Thermodynamik chemischer Vorgänge* (*Sitzungsberichte der Akad. d. Wissensch.*) *zu Berlin*, p. 2 et 825, 1882, et p. 647, 1882).

([2]) Lippmann, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 895, et *Cours de Thermodynamique*, p. 210.

Les résultats exprimés par les relations (1) et (2) ne s'établissent d'une façon absolument certaine que dans le cas des piles réversibles, c'est-à-dire des piles régénérables par un courant en sens inverse de celui qui les traverse normalement. Indépendamment d'ailleurs des difficultés théoriques, l'emploi de piles non réversibles permettrait assez mal de faire des expériences probantes : il importe en effet d'opérer des mesures sur des éléments absolument impolarisables et possédant, à une température donnée, une force électromotrice parfaitement déterminée. Pour obtenir de tels éléments, il est nécessaire de prendre deux métaux et deux sels de ces métaux ayant même acide ; comme les quatre corps doivent exister à la même température, on conçoit qu'il est malaisé de trouver un grand nombre de couples pratiquement réalisables.

Le couple

zinc solide | chlorure de zinc fondu | chlorure d'étain fondu | étain fondu

répond à la question proposée. J'ai constitué cet élément en prenant une capsule pleine de chlorure de zinc fondu, dans laquelle plonge un vase poreux rempli de chlorure d'étain fondu ; la pile ainsi formée est parfaitement constante; on la peut fermer même en court circuit pendant un temps assez long, sans que sa force électromotrice varie d'une façon appréciable.

Le théorème de M. Lippmann nous apprend que, pour une pile réversible où la force électromotrice est indépendante de la température, le passage d'une quantité 1 d'électricité ne fait pas varier la chaleur spécifique du système. Comme un courant produit dans la pile la substitution d'un équivalent de l'un des électrolytes à un équivalent de l'autre, il faut, pour que la chaleur spécifique ne soit pas modifiée, que la loi de Wœstyn soit applicable aux composés qui constituent l'élément voltaïque.

La loi de Wœstyn ne saurait être considérée comme généralement vraie dans le cas des sels fondus ; mais les

deux chlorures de zinc et d'étain ont des compositions tout à fait analogues, représentées par les formules $ZnCl^2$ et $SnCl^2$; leurs points de fusion sont en outre très voisins, 262° pour le chlorure de zinc, 250° pour le chlorure d'étain ; d'après les remarques de Person [1], on est en droit de supposer que dans ce cas la loi ne doit pas être très éloignée de la vérité ; d'autre part, le zinc solide et l'étain fondu obéissent sensiblement à la loi de Dulong et Petit, la chaleur spécifique de l'étain à l'état liquide n'étant que très peu différente de sa chaleur spécifique à l'état solide. Le couple pyro-électrique est donc tout à fait analogue à un couple hydro-électrique qui serait formé de zinc, de mercure et de deux sels de zinc et de mercure ayant même acide.

On doit, par suite, s'il est vrai que la substitution de 1 équivalent de zinc à 1 équivalent d'étain dans les chlorures ne change pas la chaleur spécifique du système, constater que la force électromotrice de l'élément ne varie pas sensiblement avec la température.

Pour faire cette vérification, j'ai pris le couple et l'ai chauffé dans une capsule pleine de chlorure de zinc; deux thermomètres étaient plongés respectivement l'un dans le chlorure de zinc, l'autre dans le chlorure d'étain; par un réglage convenable du fourneau, on arrive aisément à égaliser les deux températures; c'est au moment seulement où cette égalité est atteinte que j'ai procédé aux mesures; il convient, d'ailleurs, d'éteindre à cet instant le feu, de manière à éviter les courants de liquide.

Les mesures sont faites par la méthode d'opposition, la pile opposée étant un daniell, étudié, comme nous l'avons déjà dit, par comparaison avec un étalon Gouy. Voici le résultat des mesures; chaque nombre a été déterminé quatre ou cinq fois; les mesures ont été faites avec deux piles différentes :

---

(1) Person, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXIV.

Températures.	Première pile.	Deuxième pile.
o	volt	volt
270	0,354	0,356
280	0,355	0,356
290	0,355	0,355
300	0,355	0,354
310	0,354	0,356
320	0,354	0,354
330	0,355	0,354
340	0,356	0,356
350	0,354	0,355

On voit que les différences sont extrêmement faibles et n'affectent aucun caractère systématique; la force électromotrice doit être considérée comme indépendante de la température.

Si l'on prend, au contraire, un élément de pile où l'un des électrolytes change d'état, $\frac{de}{dm}$ sera certainement différent de zéro, la force électromotrice devra varier avec la température, et le théorème de M. Lippmann montre même que cette variation ne devra pas être linéaire.

Dans l'élément

zinc | chlorure de zinc fondu | chlorure d'argent solide | argent.

le passage du courant transforme 1 équivalent de chlorure d'argent solide en chlorure de zinc fondu; dans ces conditions, la loi de Wœstyn n'est certainement pas vraie.

L'expérience montre qu'à 300° un tel couple a une force électromotrice de $0^{\text{volt}},35$ et à 400° de $0^{\text{volt}},39$; mais la force électromotrice dépend de l'état d'agrégation du chlorure d'argent, et il serait illusoire de chercher exactement la forme de la fonction liant la force électromotrice à la température.

On peut constituer des piles où le passage de l'électricité dégage un gaz, comme, par exemple, le couple

argent | azotate d'argent | chlorure de zinc | zinc;

on constate encore une variation notable de la force électromotrice avec la température; de même, dans un couple

ainsi formé

étain | verre | chlorure de zinc | zinc,

obtenu en plongeant dans du chlorure de zinc un tube de verre rempli d'étain ; mais ces éléments ne sont plus réversibles ; il y a pas lieu de discuter les expériences qui s'y rapportent.

La formule (1) d'Helmholtz serait particulièrement intéressante à vérifier, mais les données thermiques font le plus souvent défaut ; il y a lieu, en outre, d'observer que, d'après les remarques de M. Berthelot (¹), la chaleur chimique correspondant à une réaction produite entre deux corps amenés à l'état liquide peut elle-même varier notablement avec la température.

On ne peut pas déterminer directement cette chaleur correspondant à la réaction entre corps fondus ; mais en considérant, comme le fait M. Berthelot, des cycles d'opérations fermés, on la peut calculer en fonction des chaleurs spécifiques, des chaleurs latentes et de la chaleur de la réaction, déterminée en supposant les éléments solides.

Pour la pile

zinc | chlorure de zinc fondu | chlorure d'étain fondu | étain fondu,

on calculera aisément la chaleur chimique ; il est facile de démontrer la relation suivante

$$(3)\quad Q' = Q + cT - c'\theta + \gamma(T-\theta) - \lambda - aT - l + a'\theta' + b'(T-\theta') - l';$$

où

Q est la chaleur de substitution de 1 équivalent de zinc à 1 équivalent d'étain, les corps étant tous supposés solides ;

Q' la chaleur de substitution, tous les corps étant liquides sauf le zinc, prise à la température T de fusion du chlorure de zinc ;

(¹) *Mécanique chimique*, t. I, p. 117 à 120.

c la chaleur spécifique de 1 équivalent de zinc solide;
c' la chaleur spécifique de 1 équivalent d'étain solide;
γ la chaleur spécifique de 1 équivalent d'étain liquide;
a la chaleur spécifique de 1 équivalent de chlorure de zinc solide;
a' la chaleur spécifique de 1 équivalent de chlorure d'étain solide;
b' la chaleur spécifique de 1 équivalent de chlorure d'étain liquide;
l la chaleur latente de fusion de 1 équivalent de chlorure de zinc;
l' la chaleur latente de fusion de 1 équivalent de chlorure d'étain;
λ la chaleur latente de fusion de 1 équivalent d'étain;
θ la température de fusion de l'étain;
θ' la température de fusion du chlorure d'étain.

Ainsi, dans ce cas, le plus simple peut-être où il soit possible de se placer pratiquement, les complications sont encore très grandes. Malgré ces difficultés, l'on peut cependant arriver à quelques conséquences intéressantes.

La quantité de chaleur Q rapportée aux corps à l'état solide a été mesurée par M. Thomsen, qui trouve que la chaleur dégagée par la substitution dans le chlorure de 1 équivalent de zinc à 1 équivalent d'étain est 8400^{cal}.

Les chlorures de zinc et d'étain sont assez bons conducteurs, même à l'état solide, vers 220°, pour que l'on puisse aisément mesurer la force électromotrice de la pile entièrement solidifiée; on trouve ainsi comme moyenne de plusieurs expériences $0^{\text{volt}},37$.

La force électromotrice calculée en supposant la chaleur chimique égale à la chaleur voltaïque, est $0^{\text{volt}},363$. On voit que le nombre calculé est presque le même que le nombre observé; il importe de remarquer que dans ce cas la vérification se fait sans aucune hypothèse.

La formule (3) que nous avons obtenue peut se simpli-

fier notablement si l'on admet la loi de Dulong et Petit et la loi de Wœstyn : on a, en effet, sensiblement

$$cT = c'\theta + \gamma(T - \theta),$$
$$aT = a'\theta' + b'(T - \theta');$$

d'autre part, comme les températures de fusion des deux chlorures sont très voisines, on doit, d'après Person, conclure que l n'est pas très différent de l'; il paraît donc bien probable que l'on aura en définitive

$$Q' = Q - \Lambda,$$

Λ étant une quantité positive peu différente de la valeur de la chaleur latente de fusion de 1 équivalent d'étain; comme cette chaleur est pour 1^{gr} égale à $14^{cal},252$, on voit aisément que

$$Q' = 7570^{cal} \text{ environ.}$$

La force électromotrice de la pile à l'état liquide doit donc être légèrement plus faible qu'à l'état solide; nous avons vu qu'elle était en général égale à $0^{volt},355$.

Ainsi, dans la limite de la précision qu'il est possible d'atteindre, la théorie d'Helmholtz conduit ici à des résultats conformes à la réalité, puisque pour cette pile, dont la force électromotrice est indépendante de la température, la chaleur voltaïque est très voisine de la chaleur chimique.

La similitude de la formule (1) $L = AT\frac{dE}{dT}$, qui, dans la théorie de Sir W. Thomson, lie l'effet Peltier à la force électromotrice d'une pile thermo-électrique, avait conduit M. Gockel (¹) à supposer que la différence Δ entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque d'une pile était mesurée par les effets Peltier P au contact des électrodes et de l'électrolyte. La relation qui existe entre Δ et P n'est

(¹) *Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 618.

peut-être pas aussi simple [1]; malgré cette incertitude, il est intéressant de remarquer que les effets Peltier, calculés par la formule de Thomson, au moyen des valeurs des forces thermo-électriques que nous avons mesurées, sont très faibles pour la pile où nous venons de constater l'égalité des deux chaleurs.

Quelque incomplète que soit, par la force même des choses, cette étude, on peut conclure de ce qui précède qu'il n'y a aucune différence essentielle entre une pile où les électrolytes sont rendus conducteurs par dissolution, et un élément où ils arrivent à conduire par suite de l'élévation de la température.

CONCLUSIONS.

Je me suis proposé dans ce travail d'étudier les propriétés des électrolytes fondus; ces propriétés sont généralement identiques à celles des électrolytes dissous; cependant l'absence de dissolvant permet, en certains cas, d'arriver à des résultats notablement plus simples, par exemple dans l'étude de la polarisation des électrodes.

Dans la première Partie, je me suis occupé du passage de l'électricité dans le sein de l'électrolyte fondu; la mesure de la conductibilité permet d'étudier le phénomène.

1° J'ai décrit diverses méthodes fournissant le moyen de mesurer facilement la conductibilité électrique d'un sel fondu jusqu'à la température de 1000°.

2° J'ai établi que la conductibilité croît à peu près linéairement avec la température, et j'ai montré l'existence

---

(1) D'après M. Duhem (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, décembre 1887), l'égalité de Δ et P ne serait vraie que dans le cas où la loi de Volta s'applique à l'élément considéré, c'est-à-dire quand les deux électrodes réunies par l'électrolyte, de manière à former une pile ouverte, se mettent au même potentiel.

La démonstration de M. Duhem ne paraît pas à l'abri de toute critique. On ne saurait d'ailleurs prévoir *a priori* si un élément obéit à la loi de Volta.

d'une relation entre la densité et le coefficient de variation avec la température.

3° Le rapport des conductibilités moléculaires d'un sel de potassium et d'un sel de sodium est indépendant de la nature de l'acide. A égale distance du point de fusion, les sels de même base et d'acide homologue ont la même conductibilité moléculaire.

4° La conductibilité d'un mélange de sels sans action chimique peut se calculer par une formule de moyenne.

5° Par des exemples simples, j'ai montré que l'on pourrait appliquer l'électromètre à l'étude des réactions chimiques se produisant entre corps fondus.

6° J'ai étudié la résistance de la porcelaine de Bayeux entre 400° et 1000°. La rapide variation avec la température et la facilité de la mesure pourraient être utilisées pour la mesure des températures élevées.

Dans la seconde Partie, j'ai étudié les phénomènes produits au contact des électrodes et de l'électrolyte.

7° J'ai constaté que la polarisation maxima d'électrodes d'argent, d'or ou de fer dans des azotates ou chlorates alcalins tend vers zéro quand la température tend vers la température de décomposition de l'électrolyte.

8° J'ai établi l'existence de forces thermo-électriques au contact d'une électrode métallique et d'un électrolyte fondu, et fait voir que, dans les cas étudiés, cette force est égale à celle que l'on obtient avec une dissolution saturée du même sel, ou avec le sel à l'état solide.

9° Enfin, pour l'étude de quelques éléments de piles à électrolytes fondus, j'ai montré que les théories de MM. Helmholtz et Lippmann s'appliquent à la pile voltaïque dans le cas où l'électrolyte est rendu conducteur par une élévation de température.

RECHERCHES NOUVELLES SUR LA STABILITÉ RELATIVE DES SELS, TANT A L'ÉTAT ISOLÉ QU'EN PRÉSENCE DE L'EAU. — SELS D'ANILINE ;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai montré que les acides forts et les bases fortes étaient caractérisés par ce fait que leur union donne lieu à une quantité de chaleur plus considérable que les acides faibles et les bases faibles, surtout lorsqu'on rapporte la formation des composés à l'état solide : en raison de cette circonstance, les sels des acides forts et des bases fortes sont les plus stables, c'est-à-dire qu'ils résistent en général mieux à l'action de la chaleur, dans l'état isolé, et qu'ils résistent également mieux à l'action décomposante de l'eau, toutes choses égales d'ailleurs ([1]). Leur résistance est donc liée à la prépondérance thermique des acides forts et des bases fortes, aussi bien que les déplacements réciproques des acides et des bases ([2]) : cette prépondérance d'ailleurs, comme je l'ai prouvé, domine et règle l'exercice des lois de Berthollet.

Ainsi la chaleur de formation des sels, rapportée à l'état solide, peut être prise comme mesure de leur stabilité relative, ou plus exactement comme terme de comparaison; l'état solide des différents corps n'étant jamais tout à fait comparable. C'est ce que prouve la comparaison des sels formés par un même acide uni aux différentes bases et oxydes, tant alcalins que métalliques, et la comparaison des sels formés par une même base, unie aux différents

([1]) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 196 et suiv.; p. 276 et suiv.

([2]) Pourvu que l'on tienne compte de la chaleur propre de formation des sels acides, sels doubles et autres composés secondaires, susceptibles de prendre naissance dans les conditions de l'expérience, ainsi que je l'ai établi par de nombreux exemples.

acides (¹). On peut aller plus loin, en comparant les chaleurs de formation des diverses séries de sels : les chaleurs de formation des sels solides d'une même base, unie à deux acides distincts, étant voisines pour les acides de force pareille :

Azotates et sulfates.

	Cal		Cal
AzO^6K........	+ 42,6	$\frac{1}{2}S^2O^8K^2$......	+ 40,7
AzO^6Na.......	+ 36,1	$\frac{1}{2}S^2O^8Na^2$.....	+ 34,7
AzO^6Pb.......	+ 19,7	$\frac{1}{2}S^2O^8Pb^2$.....	+ 19,9
AzO^6Ag.......	+ 18,0	$\frac{1}{2}S^2O^8Ag^2$.....	+ 17,9

et plus faibles pour les sels des acides faibles, qui sont également comparables entre eux :

Acétates et benzoates.

	Cal		Cal
$C^4H^3KO^4$......	+ 21,9	$C^{14}H^5KO^4$.....	+ 22,5
$C^4H^3NaO^4$.....	+ 17,4	$C^{14}H^5NaO^4$...	+ 17,4
....	....	....	....

Ces chiffres accusent ainsi l'inégale stabilité des sels.

De même pour les chaleurs de formation des sels solides d'un même acide, uni à deux bases distinctes : elles vont en décroissant lorsqu'on passe des sels formés par les bases fortes aux sels des bases faibles. Sans prétendre tirer de ces rapprochements des inductions trop précises, on ne saurait en méconnaître le caractère et l'importance.

Des écarts analogues pour les acides, aussi bien que pour les bases qui engendrent les sels, peuvent être observés non seulement dans l'état solide, mais même dans les dissolutions. Par exemple, la différence entre la chaleur de neutralisation du sel sodique et du sel ammoniacal, correspondants d'un sel fort, est à peu près constante

(¹) *Voir* le Tableau XIV de l'*Essai de Mécanique chimique* (t. I, p. 365) et les Tableaux plus complets publiés aux pages 612-615 de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1888.

à la température ordinaire, voisine de $+1^{Cal},3$, et presque indépendante de la dilution ; tandis que cette même différence entre les borates de soude et d'ammoniaque [1] s'élève à $+2^{Cal},3$ en présence de $220H^2O^2$, et monte jusqu'à $+3^{Cal},6$, quand la dilution devient six fois aussi considérable. Entre les deux phénates de soude et d'ammoniaque, la différence est plus forte encore, $+5^{Cal},6$, etc.

Ces écarts traduisent l'état inégal de dissociation des sels des acides faibles et des bases faibles, comparés aux sels des acides forts et des bases fortes, en présence de l'eau. J'ai développé déjà, à bien des reprises, ces caractéristiques thermiques et cette théorie des acides forts, opposés aux acides faibles, et des bases fortes, opposées aux bases faibles. Je vais en présenter quelques nouvelles applications, relatives à l'aniline et à ses sels.

Je me suis proposé, en effet, de comparer la chaleur de formation et les propriétés des sels d'aniline doués de quelque stabilité, tels que le sulfate, l'azotate, le chlorure, avec les sels d'aniline instables, tels que l'acétate et le benzoate. Les données observées sont très nettes et elles fournissent une nouvelle confirmation des théories thermochimiques.

SULFATE D'ANILINE : $SO^4H, C^{12}H^7Az$.

Sel cristallisé, blanc et bien défini.

Dissolution.

$7^{gr},1$ du sel ont été dissous dans 300^{cc} d'eau, soit à peu près 1 partie du sel dans 40 parties d'eau, à $24°$.

Deux expériences ont donné :

Pour 1 équivalent $= 142^{gr}$.... $\begin{Bmatrix} -2^{Cal},327 \\ -2^{Cal},305 \end{Bmatrix}$ Moyenne $-2^{Cal},316$

soit, pour 1 molécule,

$S^2O^8H^2, 2C^{12}H^7Az$ .... $-4^{Cal},63$

[1] *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 227.

Neutralisation à équivalents égaux.

On a opéré sur $10^{gr},20$ d'aniline. Deux expériences ont donné :

$$C^{12}H^7Az \text{ liquide} + SO^4H (1 \text{ éq.} = 2^{lit}), \text{ à } 25°,$$
$$+ 8^{Cal},65 \quad \text{et} \quad 8^{Cal},61.$$

Moyenne .... $+ 8^{Cal},63$

Chaleur de dissolution de l'aniline. — J'ai, d'autre part, déterminé la chaleur de dissolution de l'aniline dans l'eau à diverses températures.

L'aniline était pesée, puis coulée au fond de l'eau et agitée vivement, au moyen de mon écraseur de platine. Sa dissolution est prompte.

$10^{gr},20$ d'aniline ont été ainsi dissous dans 500^{cc} d'eau : ce qui fait sensiblement les rapports

$$C^{12}H^7Az + 250 H^2O^2.$$

Chaque expérience a été répétée deux fois, à la même température, et avec des résultats tout à fait concordants.

On a opéré successivement à 15°,9 et à 24°,2, afin d'étudier l'influence de la température. On a obtenu ainsi, en définitive, pour le poids moléculaire $= 93^{gr}$:

A 15°,9 .... $- 0^{Cal},18$
A 24°,2 .... $- 0^{Cal},55$

D'où l'on tire, à la température t, la chaleur de dissolution Q,

$$Q = -(t - 11°,9) \times 0^{Cal},0447;$$

cette valeur est positive au-dessous de 11°,9, nulle à 11°,9, négative au-dessus; c'est-à-dire qu'elle fournit un nouvel exemple d'un phénomène de dissolution dont le signe thermique change au voisinage de la température ordinaire. J'ai donné précédemment la théorie de ce genre de phénomènes [1].

---

[1] *Essai de Mecanique chimique*, t. I, p. 118.

Quoi qu'il en soit, on déduit de ces données la chaleur de neutralisation de l'aniline dissoute dans l'eau, soit :

$C^{12}H^7Az$ dissoute + SO^4H étendu, à 25°. . + $9^{Cal},21$

Le nombre ainsi obtenu est beaucoup plus exact que celui qui serait observé avec une solution aqueuse d'aniline préparée à l'avance, et cela pour deux raisons. D'abord la solution d'aniline répondrait à une liqueur beaucoup plus étendue. En outre, cette solution s'altère rapidement dans les flacons où on la conserve, en se colorant et en déposant une matière brune, solide et insoluble.

Ajoutons que le nombre ci-dessus est fort inférieur à la chaleur de neutralisation du même acide par l'ammoniaque,

soit + $14^{Cal},5$.

L'écart est de + $5^{Cal},3$, pour l'état dissous.

On déduit encore de là les valeurs suivantes, qui fournissent des termes de comparaison utiles, et sur lesquels je reviendrai tout à l'heure :

Aniline dissoute + acide sulfurique dissous = sulfate d'aniline solide	+ $11^{Cal},53$
Pour le sulfate d'ammoniaque solide, on a d'ailleurs, dans les mêmes conditions	+ $15^{Cal},8$

L'écart entre le sel d'ammoniaque et le sel d'aniline solides, soit + 4,3, traduit l'inégale stabilité de ces deux sels ; je veux dire la facilité inégale avec laquelle l'acide et la base peuvent être séparés l'un de l'autre en présence de l'eau.

Poussons jusqu'au bout ces comparaisons, en comparant les deux bases séparées de l'eau et dans un état semblable, c'est-à-dire dans l'état gazeux, on a

$C^{12}H^7Az$ gaz (¹) + SO^4H cristallisé
= $SO^4H, C^{12}H^7Az$ cristallisé . . . . + $27^{Cal},6$

(¹) D'après la chaleur de volatilisation $8^{Cal},6$, trouvée par M. Petit (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 151).

Or la formation similaire du sulfate d'ammoniaque, depuis la base gazeuse et l'acide cristallisé,

AzH^3 gaz + SO^4H cristallisé
  = $SO^4H.AzH^3$ cristallisé, dégage.......... $+32^{Cal},7$

On voit qu'elle surpasse celle du sulfate d'aniline de $+5^{Cal},1$: c'est à peu près le même écart que pour l'état dissous ($+4^{Cal},3$).

La force alcaline supérieure de l'ammoniaque se retrouve donc dans ces deux modes de comparaison. J'y vais revenir.

En présence d'un excès d'acide : j'ai trouvé, à 25° (deux expériences concordantes) :

$SO^4H.C^{12}H^7Az$(1 équiv. = 2^{lit})
  + SO^4H(1 équiv. = 2^{lit}).................... $-0^{Cal},81$

c'est-à-dire

$C^{12}H^7Az$ dissoute + $2SO^4H$ étendu........... $+8^{Cal},40$

J'ai contrôlé ces résultats de la manière suivante :

$10^{gr},20$ d'aniline liquide ont été dissous dans 250^{cc} d'eau, renfermant un poids strictement équivalent d'acide sulfurique, à 25° ;

Ce qui a dégagé : $+8^{Cal},647$, pour 1 équivalent (93^{gr} d'aniline, $C^{12}H^7Az$).

On a ajouté 250^{cc} d'eau, contenant une nouvelle dose d'acide sulfurique précisément égale à la première ;

Ce qui a absorbé : $-0^{Cal},812$, à 26°,6, pour 1 équivalent.

Puis on a ajouté dans la liqueur une seconde dose de $10^{gr},20$ d'aniline, afin de tout ramener à l'état de sel théoriquement neutre :

Ce qui a dégagé, à 26°,4 : $+9^{Cal},323$; toujours pour 1 équivalent.

La somme des trois dégagements,

soit $+8,647-0,812+9,323=+17^{Cal},158$ ou $+8^{Cal},579\times 2$,

ne s'écarte pas sensiblement de $+8^{Cal},63$, chiffre trouvé

directement ; surtout si l'on remarque que la dissolution de l'aniline à $26°,4$ a diminué de $-0^{Cal},043$ le chiffre observé.

La chaleur de formation du bisulfate d'aniline dissous est donc inférieure à celle du sulfate neutre ; précisément comme celles des bisulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque, par rapport à celles des sulfates neutres correspondants [1]; la différence, dans ce dernier cas, étant de $-1,04$ pour le même degré de concentration, c'est-à-dire peu différente de $-0^{Cal},81$.

En présence d'un excès d'aniline, la chaleur de formation du sulfate d'aniline n'est pas modifiée d'une manière sensible. En effet, j'ai trouvé, toujours en opérant sur $10^{gr},20$ d'aniline (2 expériences concordantes),

$C^{12}H^7Az$ liquide
$+ SO^4H, C^{12}H^7Az$ (1 éq. = 6^{lit}), à $23°,4$. $-0^{Cal},50$

Or la dissolution de l'aniline dans l'eau froide, à cette température, aurait absorbé $-0^{Cal},51$.

Il résulte de là que la présence d'un excès d'aniline ne fait pas varier d'une façon notable l'état de combinaison entre l'acide sulfurique et l'aniline dissoute : ce qui montre que cette combinaison est, sinon tout à fait intégrale, du moins très avancée.

Cependant le sulfate d'aniline dissous donne, surtout à chaud, quelques marques de dissociation : dissociation analogue à celle dont le sulfate d'ammoniaque offre déjà certains indices [2], mais plus marquée, quoique toujours très faible. Nous verrons que la dissociation est au contraire plus nette pour les sels aniliques des acides moins puissants que l'acide sulfurique, tels que les acides acétique et benzoïque.

Cherchons maintenant comment se comporte le *sulfate*

---

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 319.
(2) Même Ouvrage, t. II, p. 219.

d'aniline dissous mis en présence de bases plus fortes, telles que la soude : la méthode thermique fournit ici les résultats les plus décisifs :

$SO^4H, C^{12}H^7Az$(1 équiv. = 6^{lit})
$+ NaO$(1 éq. = 2^{lit}), à 23°,5 (2 essais concordants). $+6^{Cal},2$

La chaleur de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique à cette température étant $+15^{Cal},5$, on en déduit, dans l'hypothèse d'un déplacement total : $+6^{Cal},3$; nombre qui se confond avec le précédent, dans les limites d'erreur de ce genre d'expériences.

J'ai trouvé encore :

$SO^4H, C^{12}H^7Az$(1 équiv. = 6^{lit})

étant mêlé d'avance avec un deuxième équivalent de $C^{12}H^7Az$, qui y a été dissous d'abord, puis le tout étant mélangé avec

NaO(1 équiv. = 2^{lit}), à 23°,4
La seconde action a dégagé.................. $+6^{Cal},2$

c'est-à-dire le même chiffre que ci-dessus. Ce qui montre que la présence de 2 équivalents d'aniline n'a pas modifié d'une façon sensible le déplacement de cette base par la soude. Le partage, s'il a lieu, ne peut s'effectuer que dans une proportion extrêmement faible.

Enfin, *le sulfate d'aniline mis en présence de l'ammoniaque*

$SO^4H, C^{12}H^7Az$(1 équiv. = 6^{lit}) $+ AzH^3$(1 équiv. = 4^{lit}), à 23°,3,
a dégagé (2 essais concordants)..................... $+5^{Cal},2$

Or la chaleur de neutralisation de l'ammoniaque par l'acide sulfurique, dans ces conditions, étant $+14^{Cal},5$, on en déduit, pour l'hypothèse d'un déplacement total, $+5^{Cal},3$; nombre qui peut être regardé comme identique au précédent.

Inversement le sulfate d'ammoniaque n'est pas atta-

qué sensiblement à froid par l'aniline. En effet, j'ai obtenu, en opérant avec $10^{gr},20$ d'aniline liquide mis en présence d'une solution de sulfate d'ammoniaque,

$$SO^4H, AzH^3 (1 \text{ équiv.} = 2^{lit}) + C^{12}H^7Az \text{ liquide, à } 22°,3. \quad -0^{Cal},51$$

Or la dissolution de l'aniline dans l'eau pure, à cette température, absorbe, d'après la formule de la page 358, $-0^{Cal},47$: les deux nombres se confondent dans les limites d'erreur des expériences.

L'ammoniaque déplace donc l'aniline en totalité, ou sensiblement, dans ses solutions salines. La soude déplaçant pareillement l'ammoniaque, et d'une façon totale ou sensiblement [1], on voit que l'échelle des chaleurs de formation des sulfates de soude, d'ammoniaque, d'aniline, répond précisément à l'ordre de leurs substitutions. Cette substitution opérée par l'ammoniaque ne se distingue pas de la valeur thermique correspondante à une substitution complète.

Cependant, d'après les faits, on doit admettre un léger partage, qui s'accentue surtout à chaud et par distillation. Mais ce partage résulte précisément de la légère dissociation du sulfate d'ammoniaque par l'eau, dont j'ai parlé plus haut; une trace d'acide sulfurique étant par là mise en liberté et susceptible dès lors de s'unir à l'aniline. Par suite, l'équilibre qui maintenait le sulfate d'ammoniaque dans la liqueur étant troublé, une nouvelle dose d'acide devient libre; elle est prise encore par l'aniline. Et cette action va jusqu'à un terme marqué par la dissociation propre du sulfate d'aniline, dissociation faible, mais bien plus marquée que celle du sulfate d'ammoniaque : ce qui arrête la décomposition de ce dernier à une limite très peu avancée et non sensible au calorimètre. Mais si l'on distille, la tension de l'ammoniaque, plus forte que celle

---

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 689.

de l'aniline, tend à éliminer l'ammoniaque de préférence, et par suite à augmenter la dose de sulfate d'aniline dans le système. J'ai insisté à plusieurs reprises sur ces mécanismes, où les phénomènes résultent du double jeu du principe du travail maximum et de la dissociation [1].

CHLORHYDRATE ET AZOTATE D'ANILINE.

Ces sels ayant été étudiés par M. Louguinine [2], je me bornerai à reproduire les déterminations de ce savant et à en déduire les données utiles pour mes comparaisons :

	Cal
$C^{12}H^7Az$ dissoute + H Cl dissous, vers 180°	+7,44
$C^{12}H^7Az$, H Cl crist., dissolution	−2,73
$C^{12}H^7Az$ dissoute + AzO^6H dissoute	+7,45
$AzO^6H, C^{12}H^7Az$ dissoute	−6,73

D'où il suit, pour les sels solides :

	Cal		Cal
An. diss. + H Cl étendu	+10,2	+ AzO^6H étendu	+14,2
$C^{12}H^7Az$ gaz + AzO^6H cr., etc.	+29,3		
$C^{12}H^7Az$ gaz + H Cl gaz, etc.	+36,1	+ AzO^6H gaz	+37,1

Les formations similaires des sels ammoniacaux dégagent :

	Sel dissous.	Sel solide.	Excès sur les sels d'aniline dissous.		Excès sur les sels d'aniline solide.
AzH^3, H Cl	+12,4	+16,3	+5,0	et	+6,1
AzH^3, AzO^6H	+12,5	+18,7	+5,0	et	+4,1
AzH^3 gaz + AzO^6H solide	»	+34,0	»		+4,7
AzH^3 gaz + H Cl gaz	»	+42,5	»		+6,4
AzH^3 gaz + AzO^6H gaz	»	+41,9	»		+4,8

Les excès des chaleurs de formation des chlorhydrate et azotate d'ammoniaque sur ceux d'aniline sont du même

---

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 692. *Voir* encore LOUGUININE, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 231, et mon Mémoire *Sur la décomposition des sels ammoniacaux*, ce Recueil, 6e série, t. IX, p. 285.

(2) *Voir* la Note précédente.

ordre de grandeur que les excès observés pour le sulfate d'aniline, comparé au sulfate d'ammoniaque. Les différences de stabilité des chlorhydrate, azotate [1], sulfate, c'est-à-dire des sels stables d'aniline et d'ammoniaque, sont donc du même ordre pour ces deux bases, comparées deux à deux.

Dans l'état dissous, la chaleur de formation de ces mêmes sels d'aniline, depuis la base et l'acide étendu, les rend comparables aux sels solubles de plomb, de cuivre, d'oxyde chromique, par leur stabilité relative, aussi bien que par la grandeur de leurs chaleurs de neutralisation.

En effet, l'acide azotique étendu dégage :

	Cal
Avec l'aniline pure	+7,4
Avec CuO (hydrate)	+7,5
Avec PbO (hydrate)	+7,7
Avec $\frac{1}{3}$ Fe^2O^3 (hydrate)	+5,9

De même l'acide sulfurique étendu dégage :

	Cal
Avec l'aniline pure	+8,6
Avec CuO (hydrate)	+9,2
Avec $\frac{1}{3}$ Fe^2O^3	+5,7
Avec AgO	+7,2
Avec $\frac{1}{3}$ Cr^2O^3	+8,2
......	......

On a comparé seulement ici des sels solubles, afin d'opérer sur des corps similaires. On voit par là quel est l'ordre général de grandeur des affinités de l'aniline.

Observons encore que les chlorhydrate et azotate, comparés l'un à l'autre dans l'état dissous, ont la même chaleur de formation, tant avec l'ammoniaque, d'une part, qu'avec l'aniline, d'autre part : c'est là une relation générale pour les chlorures solubles comparés aux azotates solubles.

---

(1) On ne parle pas ici des altérations spéciales que peut éprouver l'azotate d'aniline, par suite des phénomènes d'oxydation lente; phénomènes d'une nature toute différente de ceux que j'étudie ici.

De même l'excès de chaleur de formation du sulfate d'ammoniaque dissous sur le chlorhydrate

$$14,5 - 12,4 = +2^{\text{Cal}},1$$

ne diffère guère de l'excès analogue du sulfate d'ammoniaque sur le sulfate d'aniline

$$9,2 - 7,4 = +1^{\text{Cal}},8,$$

et l'on observe des relations approximatives analogues pour ces sels rapportés à l'état solide.

Les sels que l'aniline forme avec les acides forts étant ainsi définis, je vais passer à l'examen des sels formés par des acides plus faibles; sels dont l'instabilité est d'autant plus grande que la faiblesse de la base cesse d'être compensée dans une certaine mesure par l'énergie de l'acide antagoniste. J'ai étudié à ce point de vue les acides acétique et benzoïque : leurs sels d'aniline cristallisés n'ont pas été isolés jusqu'à présent.

ACÉTATE D'ANILINE.

Lorsqu'on mélange l'acide acétique pur avec l'aniline, sans y ajouter d'eau, les deux liquides se mêlent en toute proportion; mais il n'a pas été possible d'obtenir un composé défini et cristallisé, même en refroidissant à — 8°. L'évaporation d'une solution aqueuse renfermant les éléments de l'acétate d'aniline n'a pas non plus fourni de résultat.

Cependant les expériences thermiques indiquent l'existence d'une combinaison, mais dans l'état dissocié.

En mélangeant l'acide pur et l'aniline pure, à 24°, on a observé, pour

$$C^4H^4O^4 \text{ pur liquide} + C^{12}H^7Az \text{ liquide.} \quad +1^{\text{Cal}},53$$

L'expérience a été faite en prenant $10^{\text{gr}},024$ d'aniline pure et $6^{\text{gr}},4664$ d'acide acétique pur, pesés séparément

dans des ampoules de verre. Ce sont sensiblement les rapports équivalents. On les a mélangés, en cassant les pointes des ampoules dans un ballon de verre mince, immergé préalablement au fond d'un calorimètre qui contenait 300^{cc} d'eau, et l'on a mesuré la chaleur dégagée.

On a trouvé $+1^{Cal},513$ pour les poids équivalents.

Une seconde expérience, faite avec $10^{gr},046$ d'aniline et $6^{gr},4806$ d'acide acétique, a fourni $+1^{Cal},541$.

La moyenne est $+1^{Cal},53$.

Si l'on regardait la chaleur de fusion du composé comme compensée approximativement par celle de l'acide acétique, on pourrait conclure de ces données la chaleur de formation de l'acétate d'aniline, depuis la base gazeuse, soit $+10^{Cal},1$; nombre qui peut être accepté comme première approximation.

L'écart entre ce chiffre et la chaleur de formation de l'acétate d'ammoniaque cristallisé,

soit $+8^{Cal},4$,

surpasse les écarts analogues relatifs aux sulfates de ces deux bases formés dans l'état solide par l'acide solide et la base gazeuse, c'est-à-dire rapportés à des conditions similaires,

soit $+5^{Cal},1$;

elle surpasse pareillement la différence similaire des deux azotates solides,

soit $+4^{Cal},7$:

ce qui indique une combinaison bien moins complète.

L'acide étant dissous à l'avance et l'aniline liquide prise sous le poids de $10^{gr},20$, deux expériences concordantes à $\frac{1}{600}$ près ont donné, pour les rapports équivalents :

$C^4H^4O^4$ (1 équiv. $= 3^{lit}$) $+ C^{12}H^7Az$ liquide, à 17°..... $+3^{Cal},57$

soit, l'aniline supposée dissoute à l'avance à cette même température : $+3^{Cal},80$.

Avec un acide deux fois aussi étendu, on a obtenu (avec $10^{gr},20$ d'aniline)

$C^4H^4O^4$ (1 équiv. = 6^{lit}) + $C^{12}H^7Az$ liquide, à 17°.... $+3^{Cal},60$

Entre le nombre $+3^{Cal},80$ et la chaleur de formation similaire de l'acétate d'ammoniaque dissous

$$+12^{Cal},0,$$

la différence,

$$\text{soit} \quad +8^{Cal},2,$$

dépasse de plus de moitié l'écart similaire des chlorhydrates et azotates dissous

$$12,5-7,4=5^{Cal},1$$

ou des sulfates dissous

$$14,5-9,2=5^{Cal},3:$$

ce qui indique également un état de dissociation bien plus avancé dans les dissolutions du sel d'aniline que dans celles du sel d'ammoniaque; conformément d'ailleurs à mes observations sur les borates, carbonates, phénates, cyanures de potassium et de sodium, comparés à ceux d'ammonium [1].

On peut contrôler cet état de dissociation du sel dissous par la mesure de la chaleur dégagée lorsqu'on ajoute au sel dissous, neutre ou prétendu tel, c'est-à-dire obtenu par les composants mélangés en rapport équivalents, un excès d'acide, ou bien un excès d'alcali.

Soit, en effet, la solution qui contient les éléments de l'acétate d'aniline. J'ai opéré les mélanges suivants dans le calorimètre (2 essais concordants pour chaque système):

$C^4H^4O^4, C^{12}H^7Az$ (1 éq. = $6^{lit},5$) + $C^4H^4O^4$ (1 éq. = 2^{lit}), à 17°.. $+1^{Cal},41$

$C^4H^4O^4, C^{12}H^7Az$ (1 équiv. = $6^{lit},5$) + $C^{12}H^7Az$ liq., à 17°.. $+0^{Cal},73$

Ce dernier chiffre, si l'on supposait l'aniline dissoute à l'avance, monterait, à la même température, à $+0^{Cal},96$.

---

[1] *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 222, 234, 265 et suiv.

La chaleur de formation de l'acétate d'aniline, dissous dans les quantités d'eau susindiquées, est, en définitive, à 17° :

	Cal
A équivalents égaux	+3,8
Avec $2C^4H^4O^4$	+5,2
Avec $2C^{12}H^7Az$	+4,8

La formation du sel neutre est donc, de même que pour les éthers, les sels ammoniacaux, les sels d'acides gras, etc., accrue par la présence d'un excès de l'un ou de l'autre des deux composants : conformément d'ailleurs aux notions générales de la Statique chimique.

BENZOATE D'ANILINE.

L'acide benzoïque se dissout mal dans une solution aqueuse d'aniline. En opérant vers 16°, avec une solution telle que $C^{12}H^7Az + 250H^2O^2$, je n'ai réussi à dissoudre que les deux tiers de 1 équivalent d'acide benzoïque environ. Mais si l'on chauffe doucement dans un petit ballon l'aniline et l'acide benzoïque purs, pesés à l'avance dans des rapports de poids équivalents, le tout fond peu à peu et forme un liquide homogène : par refroidissement, il se prend en une masse cristalline. Cette matière, broyée à froid avec 100 fois son poids d'eau, se dissout intégralement dans l'espace de quelques minutes; elle renferme alors une dose d'acide benzoïque fort supérieure à celle qui répondrait à la solubilité normale de cet acide : ce qui indique un certain état de combinaison. Si on l'évapore avec ménagement, il se dépose par refroidissement des cristaux. Mais les cristaux, ainsi isolés par des évaporations successives, ne renferment guère que de l'acide benzoïque. 100 parties en poids de la première cristallisation contenaient, d'après dosage acidimétrique : 94 centièmes d'acide benzoïque;

La deuxième cristallisation, 98 centièmes;

De même les troisième, quatrième et cinquième.

En évaporant jusqu'au bout, toute l'aniline ou à peu près s'évapore, ainsi qu'une grande partie de l'acide benzoïque.

Le benzoate neutre d'aniline ne paraît donc pas pouvoir être isolé par évaporation à chaud.

J'ai expérimenté sur la masse cristalline obtenue du premier jet, par la fusion du mélange d'acide et d'aniline, pesés à l'avance à équivalents égaux. J'ai mesuré la chaleur qu'elle met en jeu, en se dissolvant dans l'eau pure, puis en subissant l'action d'une solution étendue de soude.

On a opéré sur $2^{gr},825$ de ce mélange, mis en présence de 300^{cc} d'eau dans le calorimètre. On déduit des résultats observés, ramenés aux poids équivalents :

$C^{14}H^6O^4 + C^{12}H^7Az$ (fondus ensemble à l'avance, puis solidifiés) + eau (1 p. + 100 p. d'eau), à 24°..	$-4^{Cal},79$
Addition d'un excès de NaO (1 éq. = 2^{lit})..........	$+8^{Cal},50$
Somme.....	$+3^{Cal},71$

On a dès lors les deux cycles :

$C^{14}H^6O^4$ cristallisé + $C^{12}H^7Az$ liquide............	x
Action de NaO..............................	$+3^{Cal},71$
	$x + 3^{Cal},71$
$C^{14}H^6O^4$ cristallisé + NaO étendue (1)............	$+7^{Cal},0$
$C^{12}H^7Az$ + eau..............................	$0,6$
	$+6^{Cal},4$

L'état final étant le même, on déduit de ces valeurs

$$x = +2^{Cal},7;$$

c'est la chaleur dégagée dans la réaction de 1 équivalent d'acide benzoïque cristallisé et de 1 équivalent d'aniline liquide,

$C^{14}H^6O^4$ cristallisé + $C^{12}H^7Az$ liquide, à 24°... $+2^{Cal},7$

Avec l'aniline gazeuse, on aurait : $+11^{Cal},3$.

Comparant ce dernier nombre avec la chaleur de for-

(1) D'après mes expériences antérieures : ce Recueil, 4e série, t. XXIX, p. 348.

mation du benzoate d'ammoniaque solide depuis l'acide solide et la base gazeuse,

$$\text{soit} + 17^{\text{Cal}},0$$

on trouve une différence de

$$+ 5^{\text{Cal}},7;$$

chiffre qui s'écarte peu des différences analogues relatives à l'azotate ($+ 4^{\text{Cal}},7$) et au sulfate ($+ 5^{\text{Cal}},1$).

J'aurai occasion de revenir sur ces données.

Si l'acide benzoïque était envisagé comme dissous, ainsi que l'aniline, il faudrait ajouter

$+ 6^{\text{Cal}},5$ chaleur de dissolution de l'acide benzoïque, prise avec le signe contraire,

$+ 0^{\text{Cal}},6$ chaleur de dissolution de l'aniline, prise avec le signe contraire.

$+ 7^{\text{Cal}},1$

On aurait dès lors

Acide benzoïque ($C^{14}H^6O^4$) diss. + aniline ($C^{12}H^7Az$) dissoute = sel solide	$+ 9^{\text{Cal}},8$
Le sel (ou plutôt le système) étant dissous dans l'eau fournit.............	$+ 9,8 - 4,8 = + 5^{\text{Cal}},0$

Tel est le chiffre qui répondrait à la chaleur de neutralisation de l'acide benzoïque par l'aniline dans le benzoate dissous. Ce chiffre est un peu plus fort que pour l'acide acétique ($+ 3^{\text{Cal}},8$), bien qu'inférieur à la valeur calculée par analogie : $+ 7^{\text{Cal}},1$.

Il paraît donc que le benzoate d'ammoniaque est également dissocié, quoique à un degré moindre que l'acétate, dans ses dissolutions aqueuses : c'est ce que confirme l'impossibilité d'isoler ce sel par simple évaporation.

J'ajouterai que la masse cristalline, formée à équivalents égaux par fusion synthétique d'acide benzoïque et d'aniline, n'est pas en réalité du benzoate neutre d'aniline, mais un mélange. En effet, cette masse renferme une substance huileuse qui tache fortement le papier. Je l'ai pressée doucement dans du papier buvard, renouvelé jusqu'à

ce qu'il ne fût plus aucunement taché, même après un séjour de plusieurs heures. A ce moment, la matière cristalline qui restait se rapprochait de la composition d'un benzoate acide : $2C^{14}H^6O^4, C^{12}H^7Az$.

En effet, on a trouvé, par un essai alcalimétrique, sur 100 parties en poids :

Acide benzoïque...	71,0	Le calcul exigerait....	72,5
Aniline............	29,0	»	27,5

Mais je n'insiste pas, les contrôles pour établir le caractère défini d'un pareil système faisant défaut.

L'ensemble de ces observations jette un nouveau jour sur la constitution des sels d'aniline, tant à l'état isolé qu'à l'état dissous, et sur les caractères propres à manifester l'énergie relative des bases et des acides, ainsi que l'état de dissociation de leurs sels.

ÉQUILIBRES ET DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES ALCALIS VOLATILS;

Par M. BERTHELOT.

La Statique chimique est régie par deux principes : celui du travail maximum, qui tient compte seulement des énergies chimiques intérieures des systèmes et détermine les réactions exothermiques; tandis que celui de la dissociation fait intervenir les énergies calorifiques extérieures et détermine les réactions endothermiques. Le concours de ces deux principes a permis d'expliquer tous les phénomènes chimiques, et spécialement les actions réciproques des acides et des bases dans l'état de dissolution, actions sur lesquelles les conceptions anciennes ne fournissaient que des notions vagues ou inexactes : les méthodes de la Thermochimie ont précisé les faits et ses principes les ont expliqués. Il paraît opportun d'entrer à cet égard dans de nouveaux détails, afin d'éclaircir certaines difficultés et

confusions, amenées par l'obligation, souvent mal comprise, de tenir compte du jeu simultané de deux lois différentes dans l'interprétation des faits.

Plusieurs cas peuvent avoir lieu.

Si les corps initiaux ou produits n'éprouvent aucune dissociation et s'ils sont dans les conditions favorables à la mise en train de la réaction, c'est la grandeur des chaleurs dégagées qui détermine uniquement les phénomènes.

Mais si certains des corps initiaux ou produits sont susceptibles de dissociation, il faut tenir compte de l'existence et du degré de cette dissociation. Soit, par exemple, un sel dissous, mais en partie dissocié en acide et base libres, le tout formant un système en équilibre; mettons en présence une autre base : quelle qu'en soit la force relative, elle tendra nécessairement à s'emparer de la fraction d'acide libre, résultant de la dissociation du sel antagoniste.

Par suite, l'équilibre primitif sera troublé et une nouvelle dose du sel initial se dissociera, en régénérant quelque proportion d'acide; laquelle sera prise à son tour par la seconde base, et ainsi de suite. Si le sel de la seconde base est susceptible d'être éliminé par insolubilité ou volatilité, nous entrerons dans l'application des lois de Berthollet. S'il est, au contraire, soluble et s'il demeure en présence des corps primitifs, sans éprouver lui-même aucune dissociation, il tendra à se produire en totalité dans les liqueurs; la base dont le sel est dissocié étant en définitive déplacée par la base qui forme un sel non dissocié. Suivant que la seconde base dégagera plus de chaleur que la première ou moins, la réaction complète pourra être soit exothermique, soit endothermique. Dans les deux cas pareillement, elle est la conséquence nécessaire du jeu de la dissociation, concourant avec celui du principe du travail maximum : la première décompose le sel en acide et base, et la seconde combine l'acide, au fur et à mesure de sa mise en liberté, avec l'autre base.

La plupart des déplacements de ce genre dégagent de

la chaleur. Cependant il peut en exister qui absorbent de la chaleur : c'est ce que montrent, en fait, la décomposition des sels ammoniacaux par la chaux ([1]), ainsi que les réactions du carbonate de soude dissous, agissant à la température ordinaire sur le chlorhydrate ou le sulfate d'ammoniaque dissous, lesquelles aboutissent à la formation d'un composé non dissocié (chlorure ou sulfate sodique), donnant lieu à la plus forte absorption de chaleur possible. J'ai découvert ces derniers faits ([2]), et j'en ai donné l'interprétation, qui présente un caractère d'évidence et de nécessité.

Le plus souvent, il arrive que le sel formé par la seconde base est, lui aussi, dissocié. Par suite, il ne saurait se produire en totalité; du jeu de cette double dissociation résulte un certain équilibre entre les deux bases et l'acide, qu'elles se partagent en raison du coefficient de dissociation propre à chacun des deux sels qui coexistent.

Deux réactions contraires, selon le sel pris pour point de départ, aboutissent à ce même équilibre, et le résultat en est tantôt exothermique, tantôt endothermique, suivant que l'on oppose à la base la plus forte le sel formé par la base la plus faible, ou inversement : j'ai déjà signalé des effets de ce genre en opposant à l'ammoniaque ([3]) la triméthylamine et même l'aniline (ce Volume, p. 363). On doit en rapprocher également les réactions que j'ai observées entre sels alcalins et sels ammoniacaux de deux acides faibles ([4]). Je vais en produire de nouveaux, que j'ai reconnus en étudiant méthodiquement les réactions de la pipéridine et de la pyridine; elles jettent une nouvelle lumière sur les lois générales de la Mécanique chimique et elles lèvent certaines contradictions que l'on a soulevées à tort contre ces lois.

([1]) *Voir* ce Recueil, 6e série, t. IX, p. 284.
([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, p. 496 et suivantes.
([3]) *Ibid.*, 6e série, t. XXIII, p. 250.
([4]) *Ibid.*, 4e série, t. XXIX, p. 506.

PIPÉRIDINE, $C^{10}H^{11}Az$.

C'est une base tertiaire, qui bleuit fortement le tournesol. Déterminons d'abord son action sur l'eau et sur les acides, avant de l'opposer aux autres bases. J'ai opéré sur un corps très pur, vérifié par l'analyse et par son ébullition à point fixe, 106°.

Action de l'eau. — On a opéré sur $8^{gr},70$ de pipéridine liquide, en présence de 500^{cc} d'eau. 2 expériences ont fourni, à 20°9, des variations de température de

$$+1°,220 \quad \text{et} \quad +1°,215.$$

On en déduit la valeur moyenne suivante :

$$C^{10}H^{11}Az \text{ liquide} + 300\,H^2O^2, \text{ à } 20°,9, \text{ dégage..} \quad +6^{Cal},46$$

Cette action est progressive : car on a obtenu en présence de $C^{10}H^{11}Az$ et de

	Cal
$2\frac{1}{3}$ HO................	+1,6
6HO................	+2,3
18HO.............. ..	+3,5

Les dernières expériences ont été faites en plaçant dans un petit ballon $34^{gr},80$ de pipéridine. Le ballon étant plongé entièrement (sauf le col) dans un calorimètre, on y a ajouté successivement des poids connus d'eau distillée, et l'on a mesuré chaque fois les quantités de chaleur dégagées.

Ces résultats accusent la formation d'un hydrate, en partie dissocié, et dont la dose augmente suivant une loi hyperbolique, avec la proportion d'eau; la chaleur dégagée, depuis 6HO jusqu'à 600HO, croît en même temps de $+4^{Cal},2$.

La pipéridine se comporte à cet égard comme la triméthylamine (1), dont la dilution, en croissant indéfiniment depuis 7HO, dégage en tout $+3^{Cal},8$.

L'ammoniaque, au contraire, à partir de 7HO, dégage seulement $+0^{Cal},32$; c'est-à-dire que presque tout l'effet

(1) *Ibid.*, 5e série, t. XXIII, p. 247.

thermique ($+ 8^{Cal},5$) est produit par les premières proportions d'eau. La chaleur totale dégagée par la liquéfaction du gaz ammoniac étant de $+ 4^{Cal},4$, on voit que ce premier effet s'élève à $+ 4^{Cal},1$; il est donc presque double de celui que fournit la pipéridine avec la même dose d'eau. Tandis que, en présence d'une grande quantité d'eau, la pipéridine liquide dégage au contraire $+ 6^{Cal},5$, c'est-à-dire moitié environ davantage que l'ammoniaque liquide ($+ 4^{Cal},4$).

Les bases tertiaires manifestent ainsi d'une façon déjà très marquée la tendance à fixer les éléments de l'eau, tendance qui caractérise encore davantage et surtout les bases du quatrième ordre, dérivées de l'oxyde d'ammonium.

De là cette conséquence importante, pour les bases qui forment des hydrates en partie dissociés : leur chaleur de neutralisation par les acides est, en réalité, la somme de deux quantités distinctes, dont l'une répond à la base anhydre et surpasse le chiffre apparent donné par l'observation :

Action de l'acide chlorhydrique. — On a opéré avec la pipéridine dissoute à l'avance dans l'eau, suivant des proportions de poids connus. Ce dosage a été contrôlé, pour plus de certitude, par un essai alcalimétrique, essai auquel la pipéridine se prête parfaitement, en raison de sa grande énergie alcaline.

On a opéré avec 250^{cc} de la solution de pipéridine et l'on a fait deux essais, qui ont été absolument concordants. On a vérifié spécialement que la liqueur résultante était absolument neutre vis-à-vis du tournesol. Le résultat, rapporté par le calcul aux poids équivalents, est le suivant :

$C^{10}H^{11}Az$ (1 éq. $= 5^{lit}$) + HCl (1 éq. $= 2^{lit}$), à 22°... $+13^{Cal},32$ [1]

---

[1] M. Colson a donné, il y a quelque temps, les nombres suivants, vers 15° :

Formation du chlorhydrate..........	$+13^{Cal},0$
Dissolution de la base dans l'eau....	$+ 6^{Cal},5$

(*Comptes rendus*, t. CIX, p. 743) : valeurs concordantes avec les miennes.

La chaleur de dissolution du chlorhydrate solide, d'après les données du même savant, est $-1^{Cal},0$.

On en déduit, pour la formation du sel isolé,

HCl gaz + $C^{10}H^{11}Az$ liquide = sel solide........ +38^{Cal},2
Avec l'alcali gazeux, on aurait................ +46^{Cal} environ

en admettant pour la pipéridine la même chaleur de vaporisation que pour l'aniline.

Ces nombres sont comparables à la chaleur de formation des

Chlorhydrate solide..............	+42,5
Bromhydrate solide.............	+45,6
Iodhydrate solide...............	+44,2

de l'ammoniaque. Ils montrent donc que la pipéridine est assimilable à l'ammoniaque. Mais on doit se garder de tirer des conclusions trop étroites et trop absolues de tels rapprochements numériques. Comme je l'ai fait observer, ils indiquent, en général, l'ordre des grandeurs relatives des phénomènes, sans les mesurer pourtant d'une façon tout à fait rigoureuse, parce que les états solides des différents corps ne sont jamais absolument assimilables entre eux (états isomériques, amorphisme, formes cristallines différentes, etc.).

Action de l'acide sulfurique. — J'ai opéré avec une solution aqueuse de pipéridine, préparée par pesée. J'ai obtenu les résultats suivants, qui reposent chacun sur deux essais concordants :

$C^{10}H^{11}Az$(1 éq. = 4^{lit}) + SO^4H(1 éq. = 8^{lit}), à 24°... +15^{Cal},5
$C^{10}H^{11}Az$(1 éq. = 4^{lit}) + $2SO^4H$(1 éq. = 6^{lit}), à 24°... +14^{Cal},3

Le changement du sulfate neutre en bisulfate répond à une absorption de — 1^{Cal},2.

Déplacements réciproques entre la pipéridine et l'ammoniaque. — Les déplacements réciproques des alcalis dépendent, comme je l'ai dit plus haut, du degré de dissociation de leurs sels. Or les sels de pipéridine sont légèrement dissociés, aussi bien que les sels d'ammoniaque; c'est ce qu'attestent l'odeur des dissolutions et l'entraînement partiel des bases par un courant d'un gaz inerte. Dès lors,

entre ces deux alcalis mis en présence de l'acide chlorhydrique, il devra se produire un certain équilibre, la réaction étant endothermique ou exothermique, suivant la nature du couple sur lequel on opère : voilà ce que la théorie indique.

Voici maintenant ce que donne l'expérience :

$C^{10}H^{11}Az$, étendue (1 éq. = 4^lit^) + AzH^3, HCl étendu (1 éq. = 4^lit^), à 23°........	$+0^{Cal},40$
$C^{10}H^{11}Az, HCl$ dissous (1 éq. = 4^lit^) + AzH^3 dissous (1 éq. = 4^lit^), à 23°............	$-0^{Cal},45$

La théorie est donc complètement confirmée.

En outre, la somme des deux nombres, pris indépendamment de leurs signes,

$$\text{soit } +0^{Cal},85,$$

est sensiblement égale à la différence des chaleurs de neutralisation observées directement :

$$+13,32-12,45=+0^{Cal},87;$$

ce qui fournit un contrôle.

Ainsi l'ammoniaque et la pipéridine se partagent l'acide chlorhydrique, en raison de la dissociation similaire des deux chlorhydrates par l'eau, dans les conditions des expériences.

Action des bases alcalines fixes. — J'ai alors opposé la pipéridine aux bases alcalines fixes, soude et chaux. D'après quelques auteurs, la pipéridine déplacerait directement la chaux dans le chlorure de calcium. Je n'ai rien observé de pareil ; ce déplacement n'ayant pas lieu dans les dissolutions, à la température ordinaire. Donnons les faits:

$C^{10}H^{11}Az, HCl$ étendu (1 éq. = 4^lit^) + NaO, HO (1 éq. = 2^lit^), à 23°.................	$+0^{Cal},20$
$C^{10}H^{11}Az, HCl$ (1 éq. = 10^lit^) + CaO, HO dissoute (1 éq. = 20^lit^).............	$+0^{Cal},72$

Ces chiffres accusent un déplacement total, ou sensiblement, de la pipéridine par la chaux, aussi bien que par la

soude : la différence des chaleurs de neutralisation à cette température étant

Pour la soude.......... $+13,5-13,3=+0^{Cal},2$
Pour la chaux.......... $+14,0-13,3=+0^{Cal},7$

On a vérifié également que l'hydrate de chaux, précipité à l'instant même dans une solution étendue de chlorure de calcium par la soude (exempte de carbonate), le tout formant 12^{lit} environ de liqueur pour 1 équivalent, se redissout lorsqu'on ajoute au système une solution strictement équivalente de chlorhydrate de pipéridine, en dégageant $+1^{Cal},2$ (1).

Réciproquement, la pipéridine en solution étendue ne précipite pas le chlorure de calcium; l'effet thermique étant insignifiant, comme le montre l'essai suivant :

$C^{10}H^{11}Az$(1 éq. $=5^{lit}$) + CaCl(1 éq. $=2^{lit}$), à 22°..... $+0^{Cal},05$

Une solution aqueuse de pipéridine ne précipite pas davantage les solutions étendues d'azotate de chaux, ou d'acétate de chaux.

Il en serait autrement, bien entendu, si cette base avait eu le contact de l'air pendant un certain temps, condition dans laquelle elle absorbe l'acide carbonique avec une extrême avidité. Elle précipite alors abondamment les sels de chaux et de baryte. Si elle contient seulement des traces de carbonate, ce qui arrive d'ordinaire dans un flacon ouvert à plusieurs reprises ou mal bouché, la précipitation du carbonate de chaux peut ne se produire qu'à l'ébullition. Dans une solution étendue de chlorure de calcium renfermant de la pipéridine, il suffit de faire passer du gaz acide carbonique pour voir aussitôt la liqueur se troubler, avec séparation de carbonate de chaux : la même chose arrive si l'on abandonne les liqueurs au contact de l'air; mais ce sont là des phénomènes exothermiques.

(1) Chiffre supérieur au précédent, parce qu'une partie de l'hydrate de chaux se trouve cette fois à l'état insoluble, c'est-à-dire dans un état tel que sa dissolution dégage en plus $+1^{Cal},5$ par équivalent.

Voilà ce qui se passe avec des solutions étendues, c'est-à-dire dans les conditions normales des réactions que l'on a coutume d'exécuter sur les sels dissous : la pipéridine pure ne précipite pas les sels de chaux dans ces conditions.

J'ai cru utile d'examiner ce qui se passe avec des solutions saturées. Si l'on opère avec une solution *saturée* de chlorure de calcium, dans laquelle on verse de la pipéridine liquide, il se produit aussitôt un précipité, et la liqueur se prend en masse : mais le composé formé n'est pas de l'hydrate de chaux; il renferme de la pipéridine combinée, et il suffit d'ajouter une quantité d'eau convenable pour que le tout se redissolve. L'azotate de chaux saturé, traité par la pipéridine liquide, fournit de même un précipité cristallisé et grenu, que l'addition d'eau redissout complètement. De même, l'acétate de chaux saturé fournit un magma gélatineux, qui ne tarde pas, dans certains cas, à se liquéfier de nouveau, sans aucune addition, par suite d'une agitation qui mélange intimement toutes les portions du système. C'est le précipité formé par le chlorure de calcium qui exige le plus d'eau pour se dissoudre; c'est aussi celui dont la formation répond au plus grand dégagement de chaleur. J'ai mesuré celle-ci. Cependant je ne crois pas opportun d'indiquer les valeurs numériques observées, parce qu'elles ne se rapportent pas à des phénomènes chimiques suffisamment définis. Je me bornerai à signaler le fait qu'aucun de ces précipités, ni d'après ses propriétés, ni d'après la mesure exacte de la chaleur dégagée au moment de sa production, ne saurait être regardé comme de l'hydrate de chaux, hydrate dont la précipitation exacte répondrait à un phénomène thermique défini et susceptible d'être calculé. L'écart est surtout considérable pour le chlorure de calcium.

Ce sont en réalité des composés complexes, chlorures ou oxychlorures, renfermant de la pipéridine combinée, et analogues aux chlorures ammoniacaux du calcium et des métaux proprement dits. Les dérivés métalliques de cet ordre

sont également connus pour la pipéridine et la pyridine.

En résumé, la pipéridine ne précipite pas simplement, par action directe et à froid, l'hydrate de chaux dans les sels calcaires dissous, soit concentrés, soit étendus.

La pipéridine liquide, employée en excès, précipite le chlorure de baryum, mais seulement en solution aqueuse saturée, *sans le décomposer*, et en s'emparant de l'eau qui le tenait en dissolution, comme pourrait le faire l'acide chlorhydrique concentré. La pyridine liquide produit du reste le même effet. Le chlorure de baryum précipité se redissout aussitôt par affusion d'eau.

La pipéridine précipite, au contraire, les sels magnésiens en les décomposant, conformément à une observation de M. OEschner de Coninck : elle agit en cela comme l'ammoniaque, avec formation d'un composé complexe, ainsi qu'il résulte de mes mesures thermiques.

PYRIDINE, $C^{10}H^5Az$.

J'exposerai brièvement les réactions de cet alcali tertiaire. Il forme aussi un hydrate avec dégagement de chaleur.

J'ai trouvé, en effet, en opérant sur 10^{gr} de pyridine pure et liquide :

$C^{10}H^5Az$ liquide $+ 220\,H^2O^2$, à 22°...... $+2^{Cal},12$ [1]

Voici la chaleur de formation des sels, telle que je l'ai observée ; chaque nombre répond à deux essais, qui ont fourni des nombres identiques à $\frac{1}{500}$ près.

Chlorhydrate.

$C^{10}H^5Az$ (1 éq. $= 2^{lit}$) $+$ H Cl (1 éq. $= 2^{lit}$), à 22°... $+5^{Cal},1$

Sulfates.

$C^{10}H^5Az$ liquide $+ SO^4H$ (1 éq. $= 2^{lit}$), à 23°.....	$+9^{Cal},22$
Ceci répondrait, avec la base dissoute, à........	$+7^{Cal},1$
On ajoute un second SO^4H (1 éq. $= 2^{lit}$)........	$-0^{Cal},87$

(1) M. Colson a donné :

Action de l'eau à 15°.......	$+2^{Cal},25$
Action de H Cl étendu.......	$+5^{Cal},2$

Il y a donc absorption de chaleur dans la formation du bisulfate dissous, résultat analogue à ceux qui ont été observés pour les bisulfates des alcalis fixes, de l'ammoniaque, aussi bien que par ceux de la pipéridine (p. 377) et de l'aniline (p. 360).

RÉACTIONS AVEC LES SELS DES AUTRES ALCALIS ET RÉCIPROQUES.

Ammoniaque.

$C^{10}H^5Az$ (1 éq. = 4^{lit}) + AzH^3, HCl (1 éq. = 1^{lit}). + $0^{Cal},0$
$C^{10}H^5Az$, HCl (1 éq. = 6^{lit}) + AzH^3 (1 éq. = 4^{lit}).. + $7^{Cal},3$

Ainsi l'ammoniaque déplace entièrement, ou à peu près, la pyridine

Calculé : $+12,4 - 5,1 = +7^{Cal},3$.

Cependant il y a des indices de partage, dus à la dissociation des sels ammoniacaux, précisément comme avec l'aniline et l'ammoniaque (ce Volume, p. 363).

La pyridine est sans action sensible sur la solution aqueuse étendue de chlorure de calcium :

$C^{10}H^5Az$ (1 éq. = 4^{lit}) + $CaCl$ (1 éq. = 2^{lit})... + $0^{Cal},12$

Pas de précipité.

Mais si l'on fait passer un courant de gaz carbonique dans la liqueur, il s'y précipite peu à peu du carbonate de chaux : ce qui n'arrive pas avec l'aniline mélangée au chlorure de calcium.

La différence tient sans doute à ce que l'aniline ne forme pas de carbonate stable ; contrairement à ce qui arrive aux bases tertiaires, de l'ordre de la pyridine et de la pipéridine ; la formation préliminaire de ce carbonate servant de chaînon intermédiaire à la réaction.

Aniline.

La chaleur de formation des chlorhydrates et sulfates d'aniline et de pyridine, comptée depuis les bases liquides

(et sans doute aussi depuis les bases gazeuses), est à peu près la même, d'après les nombres donnés plus haut.

On a, en effet,

	Cal
Aniline liquide + H Cl étendu, vers 18°...	+7,2
Pyridine liquide + H Cl étendu..........	+7,2
Aniline liquide + SO^4H étendu.........	+8,6
Pyridine liquide + SO^4H étendu........	+9,2

Ceci admis, voici quelques mesures relatives aux actions réciproques, entre chacune de ces bases et les sels de la base antagoniste :

$C^{10}H^5Az$, H Cl(1 éq. = 6^{lit}) + $C^{12}H^7Az$ liquide, à 22°, 7. $+0^{Cal},15$

Or la dissolution de l'aniline dans l'eau aurait absorbé $-0^{Cal},48$, à la température de l'expérience (ce Volume, p. 358); il y a donc eu, en réalité, un dégagement de $+0^{Cal},63$, c'est-à-dire un certain déplacement de la pyridine.

D'autre part,

$C^{10}H^5Az$(1 éq. = 4^{lit}) + SO^4H, $C^{12}H^7Az$(1 éq. = 5^{lit}), à 22°. $-1^{Cal},31$

Ce chiffre répond seulement à un déplacement partiel de l'aniline, avec prépondérance de la pyridine; son sulfate étant sans doute le moins dissocié.

Ainsi il n'est pas exact de dire que la pyridine déplace simplement et en totalité l'aniline dans ses dissolutions salines. En réalité, il se produit un partage, déterminé par l'état de dissociation des sels des deux bases antagonistes.

Tous ces faits, je le répète, loin de mettre en défaut les principes de la Thermochimie, les confirment au contraire et ils en sont les conséquences nécessaires.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION ET SUR LES RÉACTIONS DE L'HYDROXYLAMINE OU OXYAMMONIAQUE;

Par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

L'hydroxylamine ou oxyammoniaque a pris une grande importance en Chimie organique, à cause de la multitude de dérivés intéressants auxquels elle donne naissance. Mais pour mesurer le travail chimique accompli dans la formation de ces dérivés, il est essentiel de connaître d'abord la chaleur de formation de l'hydroxylamine, à partir de ses éléments. Or cette quantité n'a été mesurée jusqu'ici que par des procédés qui laissent quelque chose à désirer. L'un de nous l'a déterminée en 1877 [1], en décomposant l'hydroxylamine par la potasse, ce qui la transforme en azote et ammoniaque. Depuis, M. Thomsen a préféré opérer avec l'azotate de cette base, mêlé d'azotate d'argent et mis en présence d'un excès d'ammoniaque, ce qui produit de l'azote, du protoxyde d'azote et de l'argent métallique. Ces réactions sont compliquées, le calcul est subordonné à l'exactitude de données multiples, et la nécessité de tenir compte de la solubilité des gaz, spécialement de celle du protoxyde d'azote, laisse toujours une assez grande incertitude.

Nous avons pensé qu'il était préférable d'opérer par une voie plus simple et plus directe, en décomposant l'azotate d'hydroxylamine cristallisé en ses éléments, par l'action de la chaleur.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 433. — Le nombre donné à la p. 438, soit $+ 23^{Cal},7$, coïncide presque exactement avec le chiffre que nous présentons aujourd'hui : $+ 23^{Cal},8$; coïncidence résultant de diverses compensations qu'il est inutile de développer.

M. Thomsen a obtenu aussi un nombre très voisin : $+ 24^{Cal},3$ (*Therm. Untersuch.*, t. II, p. 77), mais toujours par suite de compensations accidentelles.

AZOTATE D'HYDROXYLAMINE.

Ce sel a été préparé, sur notre demande, par Kahlbaum. Il n'avait pas été isolé jusqu'à présent, à notre connaissance, dans l'état solide.

C'est un beau corps cristallisé, fusible vers 48° et susceptible de surfusion, très soluble dans l'eau et très hygrométrique.

Analyse. — Son analyse a donné :

Poids de matière................ $0^{gr},4765$

par le procédé Dumas

Azote (volume réduit)........... $110^{cc},3$

ce qui fait, pour 100 parties :

Trouvé.........................	28,91
La théorie indique................	29,16

Comme contrôle, on a fait bouillir un poids donné de cet azotate d'hydroxylamine avec de la potasse, afin de changer le sel en azotate de potasse et de doser séparément l'acide azotique. Ce dernier a été transformé par les méthodes analytiques connues en bioxyde d'azote, que nous avons recueilli et mesuré. Le résultat obtenu a été le suivant, en centièmes :

Azote nitrique....................	14,2
La théorie indique................	14,5

Le sel mis en œuvre était donc réellement de l'azotate d'hydroxylamine pur.

Chaleur de dissolution. — Nous avons déterminé d'abord la chaleur absorbée lorsqu'on le dissout dans 50 fois environ son poids d'eau.

On a opéré sur les poids suivants :

I. Azotate d'hydroxylamine........ $7^{gr},1566$

Eau $= 400^{cc}$, à $11°,3$, $\Delta t = 1°,083$, $\Sigma\mu = 406,2$.

On néglige la valeur en eau du sel dissous dans les calculs, comme à l'ordinaire ([1]).

Chaleur absorbée............	$-439^{cal},91$
Soit pour 1 molécule.........	$-5^{Cal},90$

II. Azotate d'hydroxylamine........ $6^{gr},8185$

Eau $= 400^{cc}$, à $11^{\circ},3$, $\Delta t = 1^{\circ},045$, $\Sigma\mu = 406,2$.

Chaleur absorbée............	$-430^{cal},57$.
Soit pour 1 molécule.........	$-5^{Cal},97$

D'où l'on déduit, à $11^{\circ},3$, pour 1 molécule mise en présence de $300 H^2O^2$ environ, $AzO^6H, AzH^3O^2 = 96^{gr}$, la moyenne : $-5^{Cal},93$.

Chaleur de neutralisation. — La dissolution, obtenue dans les essais précédents, a été décomposée par la soude étendue, en proportion équivalente, à $11^{\circ},3$ et $11^{\circ},5$; ce qui a fourni :

Pour le premier échantillon : $+5^{Cal},01$,

Et pour le second échantillon : $+5^{Cal},08$;

Moyenne : $+5^{Cal},04$.

Ce chiffre répond sensiblement à la réaction suivante :

$$AzH^3O^2, AzO^6H\ (1 \text{éq.} = 5^{lit},5) + NaO, HO\ (1 \text{ éq.} = 2^{lit}) \ldots\ +5^{Cal},04.$$

D'où l'on déduit, pour la chaleur de neutralisation, à $11^{\circ},4$, en tenant compte de la chaleur de neutralisation de la soude à cette même température :

$$AzH^3O^2 \text{ étendue} + AzO^6H \text{ étendu} : +9^{Cal},2.$$

Décomposition dans la bombe calorimétrique. — Cette décomposition est exothermique; mais elle ne s'accomplit pas à la température ordinaire, et elle réclame dès lors un échauffement produit par une source de chaleur étrangère.

Nous avons choisi pour cet effet la combustion de la naphtaline, opérée par l'oxygène comprimé à l'avance sous une pression de 25^{atm}.

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 195.

A cet effet, nous avons décomposé l'azotate d'hydroxylamine, placé entre deux petites pastilles de naphtaline dans la bombe calorimétrique, en opérant suivant notre méthode ordinaire. Le poids de naphtaline doit être voisin au moins de la moitié de celui du sel, si l'on veut obtenir une décomposition complète; ainsi que nous l'avons vérifié par des tâtonnements, dans lesquels le rapport du poids de l'azotate d'hydroxylamine à celui de la naphtaline a varié depuis 15:1 jusqu'à 9:7.

Pour la première limite, il restait du sel non décomposé, adhérent au platine. Plus le poids de naphtaline est grand, plus le succès de l'expérience est assuré. Mais, par contre, on augmente ainsi la correction due à la chaleur de combustion de la naphtaline, et la chaleur propre de décomposition de l'azotate d'hydroxylamine devient une fraction de plus en plus faible du chiffre total donné par les mesures. Il faut donc chercher une limite où la décomposition soit totale et le poids de naphtaline réduit autant que possible.

Voici les données de ces expériences. Ajoutons que l'on a eu soin de placer à l'avance, dans l'intérieur de la bombe, 10^{cc} d'eau; afin d'absorber l'acide azotique, qui prend naissance en quantité notable dans cette décomposition : cet acide est dosé ensuite avec soin. Il ne contient que des quantités sensiblement nulles d'acide azoteux, d'après les dosages exécutés sur une portion mesurée des produits, préalablement dilués. Sur une autre portion, on détermine le titre acidimétrique, et, sur une troisième portion, on dose l'acide azotique, en le changeant en bioxyde d'azote : la concordance des deux derniers résultats a été trouvée parfaite.

Cela fait, on retranche de la chaleur dégagée celle qui répond à la combustion du poids de naphtaline employé et à la formation de l'acide azotique dosé ([1]). On a obtenu ainsi les nombres suivants, pour la résolution totale de

([1]) En opérant ainsi, on néglige la chaleur dégagée par la dissolution de l'acide carbonique dans les 10^{cc} d'eau ajoutée. On va montrer que cette quantité est négligeable. En effet, un volume d'acide carbonique

l'azotate d'hydroxylamine en azote, oxygène et eau,

$$AzO^6H, AzH^3O^2 \text{ solide} = Az + 2H^2O^2 \text{ (liquide)} + O^4.$$

Pour 1 gramme du sel :

I.	558^cal
II.	538
III.	525
IV.	521
Moyenne	535^cal,5

Voici les données de ces expériences :

	I.	II.	III.	IV.
Poids de l'azotate	0gr,9076	0gr,8473	0gr,9887	1gr,5594
Poids de la naphtaline	0gr,6798	0gr,4124	0gr,4838	0gr,6609
Eau ajoutée	10cc	10cc	10cc	10cc
$\Sigma\mu$	2409,6	2409,6	2409,6	2409,6
Δt	2°,979	1°,885	2°,210	3°,056
Chaleur totale dégagée	7177cal,2	4541cal,7	5323cal,9	7364cal,9
Acide azotique dosé après combustion (calculé comme AzO^5)	0gr,2162	0gr,2435	0gr,3457	0gr,4586
Oxydation du fer	22,4	22,4	22,4	22,4
Formation de l'ac. azot.	57,2	64,4	91,5	121,4
Combustion de la napht.	6591,4	3998,6	4690,9	6408,1
	6671,0	4085,4	4804,8	6551,9
Décomposition de l'azotate d'hydroxylamine	506cal,2	456cal,3	519cal,1	813cal,0
Soit pour 1gr	558cal,0	538cal,0	525cal,0	521cal,0

Le nombre relatif au sel d'hydroxylamine ne représente, on le voit, que les 7 ou 11 centièmes de la chaleur totale

égal à 22lit,32 $(1 + \alpha t)$ sous la pression normale dégage, en se dissolvant dans l'eau, + 5Cal,6. Or, un poids de naphtaline égal à 0gr,64, par exemple, produit 1lit,1 $(1 + \alpha t)$ de gaz carbonique. La fraction de ce gaz qui se dissoudrait dans les 10cc d'eau à saturation serait d'un quarantième environ, d'après la capacité intérieure de la bombe. La chaleur dégagée par sa dissolution sera dès lors égale au plus à 7cal environ, en supposant l'eau saturée; ce qui est certainement loin d'être réalisé dans la courte durée de l'expérience calorimétrique. La correction résultante s'appliquera à 7000 calories environ. Elle est donc inférieure à un millième, c'est-à-dire négligeable.

mesurée : ce qui accroît proportionnellement l'erreur numérique possible.

On remarquera également la forte dose d'acide azotique qui subsiste, laquelle s'élève à la moitié et jusqu'aux deux tiers de la proportion initiale.

La chaleur de formation a été déduite des résultats précédents.

On en conclut, en effet, pour 96^gr du sel :

$+51^{Cal},41$ à volume constant,
$+50^{Cal},29$ à pression constante.

Soit maintenant, d'après les mesures antérieures de M. Berthelot et celles du présent travail :

Premier cycle.

		Cal
$Az + O^6 + H = AzO^6H$ étendu...	$+$	48,8
$Az + H^3 + O^2 = AzH^3O^2$ étendue.		x
Union de l'acide et de la base....	$+$	9,2
Séparation du sel solide	$+$	5,9
Décomposition	$+$	50,3
Somme		$+114^{Cal},2+x$

D'autre part, on réalise le même état final, en se bornant à unir l'hydrogène et l'oxygène :

Second cycle.

$$2(H^2+O^2) = 2H^2O^2 \text{ liquide} \dots \quad +138^{Cal},0$$

La différence, soit

$$x = +23^{Cal},8,$$

représente la formation de l'hydroxylamine en solution étendue :

$$Az + H^3 + O^2 + \text{eau} = AzH^3O^2 \text{ étendue.} \quad +23^{Cal},8$$

Voici quelques-uns des rapprochements auxquels donne lieu cette détermination, toujours d'après les données empruntées aux autres expériences de M. Berthelot :

Comparaison avec la formation de l'ammoniaque. — Formation depuis les éléments, comparée avec celles de l'ammoniaque et de ses sels :

	Cal		Cal
Oxyammon. dissous : $Az + H^3 + O^2$	+ 23,8	Ammoniaque dissoute	+ 21,0
Azotate : $Az + H^3 + O^2 + AzO^6H$ étendu = sel dissous.	+ 33,0	$Az^2 + H^3 + AzO^6H$ étendu = sel dissous	+ 33,4
» $Az^2 + H^4 + O^8$ = sel dissous	+ 81,8	$Az^2 + H^4 + O^6$ = sel dissous	+ 82,2
» » sel solide	+ 87,7	» sel solide	+ 88,4
Chlorhydrate : $Az + H^3 + O^2 + HCl$ ét. = sel dissous	+ 33,0	$Az + H^3 + HCl$ étendu = sel dissous	+ 33,4
» $Az + H^4 + O^2 + Cl$ sel dissous.	+ 72,3	$Az + H^4 + Cl$ = sel dissous	+ 72,7
» » sel solide.	+ 75,9	» sel solide	+ 76,6
Sulfate : $Az + H^3 + O^2 + SO^4H$ étendu = sel dissous.	+ 34,6	$Az + H^3 + SO^4H$ étendu = sel dissous	+ 35,5
» $Az + H^4 + S + O^6$ = sel dissous	+ 139,6	$Az + H^4 + S + O^4$ = sel dissous	+ 140,5
» » sel solide (1).	+ 140,1	» sel solide	+ 141,7

(1) Le nombre $-2^{Cal},9$ que j'ai donné ailleurs pour la chaleur de dissolution du sulfate se rapporte au sel renfermant 1 équivalent d'eau de cristallisation et correspondant au sulfate SO^4AzH^4, HO. Le nombre relatif au sulfate anhydre est $-0^{Cal},5$.

Ces nombres donnent lieu à une remarque fort importante, à savoir que l'ammoniaque et l'oxyammoniaque, ainsi que leurs sels, sont formées depuis les éléments avec des dégagements de chaleur extrêmement voisins, aussi bien dans l'état dissous que dans l'état solide. La formation de l'ammoniaque libre dégage un peu moins de chaleur (soit $2^{Cal},8$) que l'oxyammoniaque, dans l'état dissous; mais cet écart est comblé et même un peu au delà pour les sels, parce que l'ammoniaque est une base plus forte et dégage plus de chaleur, environ $+3^{Cal},2$, dans l'état dissous, en s'unissant aux divers acides. Dans l'état solide, les chaleurs de dissolution des sels correspondants étant fort voisines, le rapprochement entre les chaleurs de formation depuis les éléments subsiste.

Ajoutons, au point de vue de l'histoire de la Science, que ces nombres ont été comparés par l'un de nous dès 1877 (ce Recueil, 5e série, t. X, p. 438); et M. Thomsen l'a fait également, quelques années après.

Formation par oxydation de l'ammoniaque. — Il résulte de ces remarques que la chaleur dégagée par la transformation de l'ammoniaque en hydroxylamine, tant à l'état libre qu'à l'état dissous, ne répondrait nullement à une oxydation proprement dite, car

				Cal
AzH^3	dissous	$+O^2 = AzH^3O^2$	dissous	
		dégagerait seulement		$+2,8$
AzH^3, HCl	dissous	$+O^2 = AzH^3O^2, HCl$ ...	dissous	$-0,4$
	solide		solide	$-0,7$
AzH^3, AzO^6H.	dissous	$+O^2 = AzH^3O^2, AzO^6H$.	dissous	$-0,4$
	solide		solide	$-0,7$
AzH^3, SO^4H ..	dissous	$+O^2 = AzH^3O^2, SO^4H$ ..	dissous	$-0,9$
	solide		solide	$-1,6$

Ces chiffres si faibles ne répondent pas davantage à ceux observés dans la formation d'un aldéhyde organique, au moyen d'un carbure d'hydrogène; telle que celle de l'aldéhyde ordinaire par l'éthylène

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2 \text{ (gaz)} = +66^{Cal},$$

ou du camphre au moyen du camphène

$$C^{20}H^{6} \text{ solide} + O^2 = C^{20}H^{16}O^2 \text{ solide} = +78^{Cal};$$

non plus qu'à celle d'un alcool, équivalente à la substitution des éléments de l'eau (H^2O^2) à l'hydrogène H^2, dans un carbure, laquelle dégage environ $+36^{Cal}$: toutes quantités de chaleur considérables.

La fixation de l'oxygène sur l'eau, pour produire de l'eau oxygénée,

$$H^2O^2 \text{ liq.} + O^2 = H^2O^4,$$

ne s'en écarte pas moins, car elle absorbe, au contraire, $-21^{Cal},6$: d'où il résulte que la fixation de l'eau oxygénée sur l'ammoniaque

$$AzH^3 \text{ diss.} + H^2O^4 = AzH^3O^2 \text{ dissoute} + H^2O^2 \text{ liquide, dégagerait : } +24^{Cal},4.$$

On voit par ces rapprochements que la transformation de l'ammoniaque en oxyammoniaque et, par suite, la fonction chimique de celle-ci offrent un caractère tout à fait spécial.

Formation par réduction des oxydes de l'azote. — Le protoxyde d'azote réduit par l'hydrogène

AzO gaz $+ H^2 + HO$ liquide $= AzH^3O^2$ étendue, dégagerait.................................. $+0^{Cal},4$

quantité presque nulle. Mais cette réaction n'a pas été observée.

Au contraire, avec l'acide hypoazoteux,

$\frac{1}{2}(Az^2O^2, H^2O^2)$ dissous $+ H^2 + HO$ liquide $= AzH^3O^2$ étendue...................... $+31^{Cal},1$

Cette réaction a été signalée en effet avec les corps hydrogénants [1].

---

[1] La réaction n'a pas lieu avec l'hydrogène libre ; mais elle a été signalée avec divers corps capables de dégager de l'hydrogène ; circonstance dans laquelle intervient une énergie additionnelle.

Si nous rapportons la formation de l'oxyammoniaque au bioxyde d'azote réduit par l'hydrogène, nous aurons

$$AzO^2 + H^3 = AzH^3O^2 \text{ étendue, dégage...} \quad +45^{Cal},4$$

Les acides azoteux, hypoazotique, azotique dégagent plus de chaleur encore en formant de l'oxyammoniaque.

Il en est de même pour la réduction d'un corps nitré ou d'un éther nitrique, changé en oxyammoniaque par l'hydrogène ou par une action hydrogénante. Mais toutes ces actions dégagent nécessairement bien moins de chaleur que les réductions parallèles, qui transformeraient les mêmes corps en ammoniaque; soit à peu près en moins la chaleur de formation d'une molécule d'eau,

$$H^2 + O^2 = H^2O^2 : +69^{Cal}.$$

En fait, l'action de l'agent hydrogénant sur l'oxyammoniaque tendrait à la changer en ammoniaque

$$AzH^3O^2 \text{ dissoute} + H^2 = AzH^3 \text{ dissoute} + H^2O^2 : +66^{Cal},2,$$

et ce changement a lieu dès que la réaction est suffisamment intense. Cette circonstance explique pourquoi la formation de l'hydroxylamine exige le concours de conditions extrêmement ménagées, afin de ne pas dépasser le but; car l'ammoniaque tend toujours à se former de préférence, ainsi qu'il vient d'être établi, dès que les réactions sont plus violentes.

Réactions de l'hydroxylamine. — Voici maintenant la chaleur dégagée dans les principales transformations de l'hydroxylamine.

Rappelons d'abord que les sels d'oxyammoniaque sont décomposés en totalité ou sensiblement par les alcalis fixes étendus, par suite du déplacement pur et simple de l'oxyammoniaque par les alcalis, ainsi que la théorie l'indique et que l'expérience le vérifie (ce Recueil, 5e série, t. X, p. 440) :

$$AzH^3O^2, HCl \text{ dissous} + KO, HO \text{ étendue, à } 23^\circ \ldots\ldots \quad +4^{Cal},44$$

L'ammoniaque étendue les décompose également d'une façon à peu près complète, en en déplaçant l'ammoniaque, d'après nos mesures.

Mais les alcalis concentrés ne se bornent pas à déplacer cette base; en outre, ils détruisent complètement l'hydroxylamine devenue libre, conformément aux équations suivantes :

Décomposition par la potasse concentrée :

$$AzH^3O^2 \text{ diss.} = \tfrac{2}{3}Az + \tfrac{1}{3}AzH^3 \text{ diss.} + H^2O^2 \ldots \quad + 52^{Cal},2$$

On avait donné précédemment un nombre un peu plus fort, + 57,0; mais ce nombre avait été déduit, ainsi qu'il a été indiqué à l'origine, des données d'une réaction qui n'était pas totale et où il se formait un peu de protoxyde d'azote. En tenant compte de ces circonstances, les résultats demeurent approchés.

Décomposition par l'ammoniaque concentrée. — M. Berthelot a fait ailleurs une étude spéciale de cette réaction (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. X, p. 441). Nous nous bornerons à donner la chaleur dégagée pendant son accomplissement :

$$AzH^3O^2 \text{ étendue} = \tfrac{1}{2}AzO + \tfrac{1}{2}AzH^3 \text{ diss.} + 1\tfrac{1}{2}HO \ldots \left\{ \begin{array}{l} + 43^{Cal},6 \ (AzO \text{ gaz}); \\ + 45^{Cal},0 \ (AzO \text{ diss.}). \end{array} \right.$$

Cette décomposition est lente et elle se produit à froid. Elle dégage moins de chaleur que la précédente; ce qui explique pourquoi celle-ci a lieu de préférence, dès que la température s'élève, ou dès que les réactions concomitantes sont plus énergiques.

La résolution simple en azote, hydrogène et eau,

$$AzH^3O^2 = Az + H + H^2O^2$$

dégagerait à peu près la même quantité de chaleur (+ 45^{Cal}, 2). Un tel résultat explique l'action réductrice si énergique de l'oxyammoniaque, un excès d'énergie de + 45^{Cal}, 2 sur l'action de l'hydrogène libre étant mis en jeu dans cette circonstance. Ceci rentre donc dans l'explica-

tion générale de l'état naissant, exposée par M. Berthelot en 1865.

Décomposition de l'azotate d'oxyammoniaque par la chaleur. — Cette décomposition dégage, d'après les expériences ci-dessus :

AzO^8AzH^4 solide
$= Az^2 + 2H^2O^2 + O^4 + 50^{Cal},3$ (eau liq.) : $+ 30^{Cal},9$ (eau gaz.)

Elle peut dès lors revêtir le caractère d'une décomposition explosive : précisément comme la décomposition de l'azotate d'ammoniaque.

AzO^6AzH^4 solide
$= Az^2 + 2H^2O^2 + O^2 + 50^{Cal},1$ (eau liq.); $+ 30^{Cal},7$ (eau gaz.)

Les quantités de chaleur sont sensiblement les mêmes avec les deux bases.

Ajoutons que la décomposition de l'azotate d'oxyammoniaque, de même que celle de l'azotate d'ammoniaque et de la plupart des matières explosives, s'effectue suivant des modes multiples, variables avec les circonstances et parfois simultanés, en donnant naissance aux divers oxydes de l'azote ([1]). Signalons seulement les suivantes :

Formation du protoxyde d'azote :
Az^2O^2 gaz $+ 2H^2O^2$(liq.) $+ O^2$.. $+ 29^{Cal},7$; eau gaz. : $+ 10^{Cal},3$
Formation du bioxyde d'azote :
$2\,AzO^2 + 2H^2O^2$ eau liquide... $+ 8^{Cal},1$; eau gaz. : $- 11^{Cal},3$

Cette dernière réaction est endothermique, c'est-à-dire conforme au caractère général des décompositions chimiques. Elle paraît avoir lieu d'ailleurs sur une portion de matière, lorsqu'on décompose l'azotate à une basse température, avec le concours d'une énergie complémentaire.

([1]) *Annuaire des Longitudes* pour 1888, p. 653.

Du moins, en réduisant dans nos expériences au chiffre le plus bas la dose de naphtaline destinée à provoquer la décomposition par sa combustion, par exemple, en en employant seulement 7 pour 100 du poids de l'azotate, on en a obtenu en acide azotique étendu (résultant de la transformation ultérieure du bioxyde par l'oxygène excédant et l'eau mise en présence) près des deux tiers de la quantité répondant à une métamorphose intégrale.

Cette réaction consécutive, due à l'oxygène extérieur, doit être distinguée de celle qui transformerait directement l'azotate d'hydroxylamine en acide azotique et azote libre, laquelle ne peut avoir lieu évidemment à haute température :

$$5(AzO^6H, AzH^3O^2)$$
$$= 4AzO^6H + 8H^2O^2 + 6Az : \quad +61^{Cal},25 \times 5 \text{(eau liq.; ac. ét.)}$$

Action de l'oxygène. — Voici les chiffres qui répondent à la métamorphose de l'oxyammoniaque dans l'azote et dans ses divers oxydes, chiffres utiles pour calculer les réactions simples ou complexes de ce composé :

		Pour $O = 8^{gr}$.
	Cal	
AzH^3O^2 ét. $+ O = 3HO$ liq. $+ Az$	$+79,7$	$+79,7$
» $+ O^2 = 3HO + AzO$ gaz	$+69,4$	$34,7$
AzH^3O^2 ét. $+ O^2 = 3HO +$ acide hypoazoteux étendu, $\frac{1}{2}Az^2O^2$	$+51,0$	$+25,5$
AzH^3O^2 ét. $+ O^3 = 3HO + AzO^2$	$+58,1$	$19,4$
» $+ O^4 = 3HO + AzO^3$ étendu	$+75,5$	$18,9$
» $+ O^5 = 3HO + AzO^4$ gaz	$+77,1$	$15,4$
$+ O^6 = 3HO + AzO^5$ étendu	$+95,0$	$15,8$

Ces chiffres sont applicables aux oxydes métalliques, à la condition d'en retrancher la chaleur propre de formation de ces oxydes au moyen d'un équivalent d'oxygène. Il existe d'ailleurs des oxydes métalliques, tels que l'oxyde d'argent, qui fournissent à la fois, par leur réaction sur

l'hydroxylamine, deux dérivés azotés : l'azote et son protoxyde, sans que le mécanisme d'une semblable formation complexe soit éclairci.

Nous avons cru devoir développer les données précédentes, parce qu'elles caractérisent la mécanique chimique de l'hydroxylamine, dont les réactions fécondes et variées ont fait l'objet d'une multitude de travaux depuis quelques années.

SUR LA RÉDUCTION DES SULFATES ALCALINS PAR L'HYDROGÈNE ET PAR LE CHARBON;

Par M. BERTHELOT.

Les équations chimiques, telles qu'elles sont présentées dans les Cours et les Traités généraux, se bornent à exprimer la plupart du temps la transformation finale d'un système et ses produits les plus intéressants; mais elles ne traduisent que d'une manière éloignée l'action véritable et la suite réelle des mécanismes en vertu desquels celle-ci s'accomplit. J'en ai déjà fourni bien des exemples, et je vais en donner de nouvelles preuves, en analysant par expériences la réduction des sulfates alcalins au moyen de l'hydrogène et du charbon, réduction qui joue, comme on sait, un rôle considérable dans la fabrication de la soude artificielle. Je commencerai par l'hydrogène, lequel agit directement.

I. — *Action de l'hydrogène sur les sulfates alcalins.*

1. On sait que l'hydrogène réduit vers le rouge les sulfates alcalins, avec formation de sulfure et d'eau; ce que l'on exprime par la formule

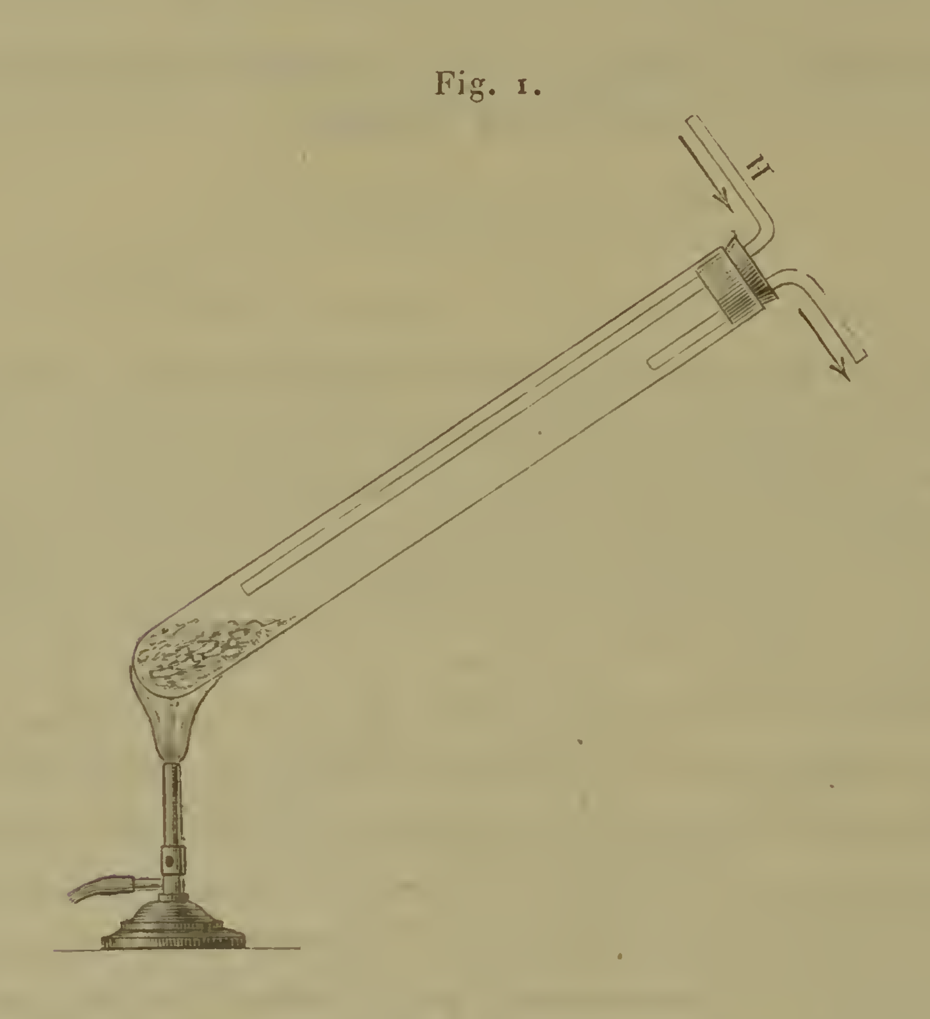
$$SO^4K + 4H = KS + 4HO.$$

J'ai reconnu que cette formule n'est pas exacte; car il se dégage toujours de l'hydrogène sulfuré, en même temps que l'eau, et le produit final contient de l'alcali caustique.

Voici comment on peut exécuter l'expérience.

Dans un gros tube de verre dur, fermé par un bout, on place quelques grammes de sulfate de potasse pur et sec, en poudre grossière. Le gros tube est pourvu d'un bouchon percé de deux trous, par l'un desquels un tube à gaz coudé à angle droit pénètre jusque vers la surface du sel, où il

Fig. 1.



amène l'hydrogène, tandis qu'un autre tube à gaz, également coudé, emmène les produits de la réaction.

L'hydrogène est préparé au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu, lavé dans une solution de sulfate de chaux, enfin séché par l'acide sulfurique monohydraté, disposé d'abord dans un flacon, puis dans un tube en U, où l'acide imbibe des morceaux de pierre ponce.

Le gros tube est disposé obliquement, et incliné à 30°

environ par rapport au plan horizontal. Tandis qu'on y fait passer l'hydrogène, on chauffe ce gros tube avec précaution, sur un bec de gaz tenu à la main et que l'on promène de façon à modérer la température et à la maintenir au-dessous du ramollissement du verre.

Les gaz s'échappent par l'autre tubulure. On peut ajuster celle-ci avec un petit ballon refroidi, où l'on recueille l'eau, déjà condensée en partie à la partie supérieure du gros tube au début de l'opération, mais que le courant d'hydrogène entraîne peu à peu.

Au delà, se rend l'hydrogène mélangé d'hydrogène sulfuré, ce dernier facile à constater par son odeur, son action sur les sels de plomb, de cuivre, etc.

En même temps que ce gaz, il se produit un peu de soufre libre, entraîné par le courant gazeux et qui se condense à la partie supérieure du gros tube, ainsi que dans la tubulure et dans le ballon consécutifs.

Vers la fin de l'expérience, lorsque toute l'eau a été entraînée, si l'on pousse davantage le feu, il se sublime dans le gros tube une trace de polysulfure de potassium, comme il sera dit tout à l'heure.

Quand l'expérience est terminée, c'est-à-dire quand il ne se produit plus de vapeur d'eau ni d'hydrogène sulfuré, en dose sensible, on laisse refroidir le gros tube, en continuant lentement le courant gazeux.

Toute l'opération peut avoir lieu à une température inférieure à celle du ramollissement du verre et voisine de 500°.

On examine alors le contenu du tube. C'est un mélange de sulfure de potassium et de potasse hydratée, avec une certaine dose de polysulfure; il s'y trouve d'ordinaire quelque proportion de sulfate de potasse échappé à la réaction.

L'analyse de ce produit se fait en en prenant un poids connu, prélevé sur la masse et déterminé par différence.

On exécute ce prélèvement dans une atmosphère d'azote, en évitant l'action oxydante de l'air.

Cette matière est projetée dans un petit ballon contenant une solution d'acide sulfurique étendu, de titre connu, qu'on porte aussitôt à l'ébullition, afin de chasser l'hydrogène sulfuré, lequel est recueilli au delà dans une solution titrée d'iode. Cela fait, on détermine de nouveau le titre alcalimétrique de la liqueur sulfurique, filtrée au préalable : s'il y reste encore un peu de soufre en suspension, le dosage s'effectue néanmoins sans difficulté. Ce dosage donne la somme de l'alcali qui existait à la fin dans la masse solide, sous forme de sulfure et sous forme d'hydrate alcalin. La dose de sulfure étant connue d'autre part, d'après la perte de titre de la liqueur iodée, on reconnaît ainsi l'existence et la proportion de l'hydrate alcalin.

L'existence de l'eau dans ce dernier se constate d'ailleurs par l'action de l'acide borique anhydre, vers le rouge.

Tels sont les faits observés.

Examinons-en maintenant la signification.

La réaction véritable qui explique les phénomènes, leur développement initial et leurs phases successives, est la suivante :

$$2SO^4K + 8H = KO, HO + KS, HS + 6HO.$$

En d'autres termes, au début, il se forme à la fois un sulfhydrate de sulfure et un hydrate alcalin. Le produit fixe engendré tout d'abord contient de l'hydrogène, ainsi que je viens de le dire; tandis que, d'après l'ancienne équation, il devrait en être exempt.

Cette réaction primitive, conformément aux principes généraux de la Mécanique chimique, est exothermique; car elle dégage, l'eau étant gazeuse et les autres corps supposés solides, et en admettant les données observées à la température ordinaire, ce qui peut être admis comme suffisamment exact, en raison de l'état solide qui maintient

la somme des chaleurs spécifiques des produits à peu près fixe [1] :

$2(S + O^4 + K) = 2SO^4K$....	$+ 171,1 \times 2 = + 342^{Cal},2$	
$K + O^2 + H = KO,HO$......	$+ 104,3$	
$K + S^2 + H = KS,HS$.......	$+ 62,9$	$= + 344^{Cal},8$
$6(H + O) = 6HO$ gaz.......	$+ 59,2 \times 3$	

La différence est $+ 2^{Cal},6$.

2. La transformation du sulfate de soude par l'hydrogène s'opère de la même manière, ainsi que je l'ai vérifié spécialement; à cela près que la formation du polysulfure est moins prononcée : je ne m'y étendrai donc pas, l'expérience et la théorie étant exactement les mêmes que pour le sulfate de potasse.

Cette réaction dégage $+ 9^{Cal},3$, d'après un calcul semblable au précédent.

Rappelons que la réaction de l'hydrogène sur les sulfates alcalins se développe à une température inférieure à celle du ramollissement du verre et voisine de 500°.

Ceci posé, exposons la suite des réactions qui succèdent au phénomène primitif, tel qu'il vient d'être défini.

3. A cette température de 500°, et sous l'influence des énergies calorifiques, *étrangères au système*, le sulfhydrate de sulfure se dissocie en partie,

$$KS, HS = KS + HS,$$

en absorbant $- 9^{Cal},5$ par molécule de KHS^2.

De là, le dégagement du gaz sulfhydrique observé pendant le cours de l'expérience. Ce dégagement est activé par le courant de vapeur d'eau produite et d'hydrogène excédant, et il est facile à constater par les procédés ordinaires.

Le dosage même du gaz sulfhydrique est aisé, si l'on a soin de diriger les gaz au sein d'une solution titrée d'iode dissous dans l'iodure de potassium.

4. Une portion seulement de l'acide sulfhydrique, en-

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 120 et 356.

gendré par la dissociation, se dégage ainsi; une autre portion réagissant sur l'hydrate de potasse pour régénérer du sulfhydrate de sulfure, suivant une réaction connue

$$KO,HO + 2HS = KS,HS + 2HO,$$

laquelle a lieu avec dégagement de $+12^{Cal},8$.

5. Le sulfhydrate continuant à se dissocier, cette réaction tendrait à changer finalement tout le métal alcalin en sulfure, si une partie de l'acide sulfhydrique n'avait pas été entraînée avant d'avoir eu le temps d'agir.

Cette portion même est accrue, en raison de la circonstance suivante : le sulfure alcalin proprement dit est décomposé, d'autre part, par la vapeur d'eau, en reproduisant un hydrate alcalin et un sulfhydrate de sulfure, conformément à la réaction

$$2KS + 2HO = KS,HS + KO,HO,$$

laquelle donne lieu à un dégagement de $+5^{Cal},8$.

6. Entre ces réactions diverses, il se produit un certain équilibre : équilibre déterminé, comme toujours, par la présence d'un composé dissocié, le sulfhydrate de sulfure, et réglé, suivant les principes généraux de la Thermochimie, à la fois par la tendance des corps présents à réagir avec un certain dégagement de chaleur, dû à leurs énergies chimiques intérieures, et par la dissociation du sulfhydrate, laquelle absorbe la chaleur fournie par les énergies extérieures.

7. Cependant, le courant d'hydrogène entraîne à mesure l'eau produite et l'acide sulfhydrique résultant de la dissociation, jusqu'à ce que le sulfate alcalin soit entièrement décomposé et le sulfhydrate de sulfure complètement dissocié.

A ce moment, le dégagement de la vapeur d'eau et celui de l'acide sulfhydrique doivent cesser : c'est en effet ce que montre l'expérience.

8. L'état final est nécessairement un mélange de sulfure alcalin et d'hydrate de potasse, dont les proportions relatives dépendent des conditions qui ont présidé au contact plus ou moins prolongé de la vapeur d'eau et de l'acide sulfhydrique sur les matières. J'ai vérifié cette conséquence et j'ai indiqué plus haut la méthode analytique suivie pour la constater.

9. Pour rendre compte de tous les phénomènes, il convient de dire encore quelques mots du polysulfure de potassium rouge, que renferment les produits. Ce polysulfure résulte de la dissociation de l'acide sulfhydrique, lequel est décomposé en partie par la chaleur en soufre et hydrogène, dans les conditions des expériences.

La formation du soufre libre est facile à constater ; car il se condense en nature dans la partie supérieure des vases et à l'entrée des tubes par où se dégage la vapeur d'eau. Une autre portion de ce soufre est retenue par le sulfure de potassium, auquel il s'unit avec dégagement de chaleur [1], en formant un polysulfure. Le sulfure de potassium ayant une tension de vapeur sensible, dès le rouge sombre, il s'en sublime même quelque trace, qui forme, en s'unissant avec l'excès de soufre, un anneau rougeâtre, à une certaine distance de la masse principale.

On voit par cette analyse expérimentale quels sont les circonstances des observations et le mécanisme des phénomènes développés pendant la réduction des sulfates alcalins par l'hydrogène et comment ces phénomènes sont en conformité parfaite avec les théories thermochimiques.

II. — *Action du charbon sur les sulfates alcalins.*

1. Pour concevoir cette réaction, il convient de parler

---

(1) $+6^{Cal},2$ pour la formation de KS^3.

d'abord de celle qu'exerce l'*oxyde de carbone;* car la première s'y ramène.

Entre l'oxyde de carbone, employé en excès, et le sulfate de potasse, la réaction est des plus simples : il se produit du sulfure de potassium et de l'acide carbonique

$$SO^4K + 4CO = KS + 4CO^2.$$

Cette réaction, calculée pour l'état solide des sels et pour l'état gazeux de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, dégage une quantité de chaleur très notable

$$-(171,1 + 13 \times 4 =) 223,1$$
$$+ (51,1 + 47,15 \times 4 =) 239,7, \text{ soit } + 16^{Cal},6.$$

Avec le sulfate de soude et l'oxyde de carbone, on observe la même réaction, et elle dégage : $+ 17^{Cal},6$.

Mais ces réactions ne se développent qu'à une température beaucoup plus élevée que celle qui répond à la réaction de l'hydrogène, température qui avec l'oxyde de carbone atteint le rouge vif. Je n'ai pas réussi à les produire dans le verre, à cause de la fusion des vases.

Dans un tube de porcelaine, au contraire, le sulfate de soude contenu dans une nacelle [1], soit à l'état pur, soit mélangé de charbon calciné, commence à se décomposer, sous l'influence d'un courant d'oxyde de carbone, à une température un peu supérieure à celle de la fusion du verre, et en dégageant de l'acide carbonique. La réaction est lente à cette température. Si l'on porte le tube au rouge vif, elle s'accélère. Au bout d'une heure, elle était complète, dans les conditions où j'opérais, tant avec le charbon qu'en son absence.

Le sulfate de potasse, traité de la même manière par

---

[1] L'opération a été faite des deux manières; la seconde, c'est-à-dire l'addition de charbon ayant été choisie, comme plus rapprochée des conditions de fabrication de la soude artificielle.

l'oxyde de carbone, soit seul, soit en présence du charbon calciné, résiste un peu davantage; il se décompose pourtant de même. Au bout d'une heure, il subsistait encore une dose notable de sulfate de potasse. Une partie du sulfure alcalin s'est volatilisée et a été entraînée dans le courant gazeux.

2. Venons à la *réaction du charbon sur les sulfates alcalins*. Je l'ai opérée avec des matériaux parfaitement secs et avec du charbon lavé aux acides, puis privé d'hydrogène par une calcination énergique.

Cette réaction ainsi exécutée n'a pas lieu dans des vases de verre; aucun indice de dégagement gazeux ni de formation de sulfure n'ayant pu y être saisi, soit avec le sulfate mêlé de charbon, soit avec ce mélange additionné de carbonate de chaux sec.

La réaction ne se développe, avec le charbon purifié, qu'à une température plus élevée et à peu près dans les mêmes conditions qu'avec l'oxyde de carbone, lorsqu'on opère dans des vases renfermant de l'air.

Les produits sont d'ailleurs les mêmes; c'est-à-dire que le charbon en présence des sulfates, s'il n'est pas en grand excès, engendre surtout de l'acide carbonique, conformément aux observations de Unger et autres chimistes.

La même chose arrive aussi avec l'oxyde de carbone : ce qui explique pourquoi ce dernier n'apparaît guère dans les gaz formés par l'action du charbon ordinaire sur les sulfates alcalins; il ne saurait y subsister, à moins d'être entraîné à mesure.

3. Il m'a paru utile de répéter la réaction dans une atmosphère d'azote pur et sec, l'oxygène étant éliminé aussi complètement que possible par un courant préliminaire d'azote, prolongé pendant la première période de l'échauffement. J'opérais dans un tube de porcelaine, renfermant des nacelles chargées avec un mélange de charbon calciné

et de sulfate alcalin anhydre, et chauffé aussi fortement que possible sur une rampe de becs de gaz. Les deux extrémités du tube étaient entourées chacune par un tube de plomb d'un faible diamètre, replié autour en forme de serpentin et dans lequel circulait un courant d'eau froide, destinée à préserver les bouchons de l'action de la chaleur : ce qui a été parfaitement réalisé.

Dans ces conditions, la réduction des sulfates alcalins par le charbon est bien plus difficile que si l'on opère en présence d'un gaz carboné, tel que l'oxyde de carbone. Vers la température de la fusion du verre, dans les conditions où l'oxyde de carbone commence à produire un dégagement lent d'acide carbonique, les sulfates alcalins demeurent sans action sur le charbon.

En élevant la température jusqu'au rouge vif, le sulfate de potasse n'a éprouvé, en une heure, qu'une trace de décomposition, et seulement au contact du vernis de la capsule de porcelaine, c'est-à-dire sous l'influence des silicates alcalins, qui ont éprouvé simultanément une altération profonde.

Le sulfate de soude, après être demeuré près d'une demi-heure vers la même température sans réagir, a commencé à dégager lentement des gaz, mélange de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'oxyde de carbone; au bout d'une heure, il n'y en avait pas plus d'un dixième de changé en sulfure : réaction lente attribuable soit à la formation d'une première trace d'oxyde de carbone, sous l'influence des silicates alcalins, également altérés dans cet essai; soit à un commencement de dissociation du sulfate de soude, accompli sous l'influence de la haute température de l'expérience.

Si l'on élève davantage encore la température, la réaction s'accentue, surtout avec le sulfate de soude, qui est décidément plus altérable que le sulfate de potasse dans ces circonstances; probablement parce qu'il se dissocie

plus aisément, en raison de sa moindre chaleur de formation.

4. La réaction industrielle, exécutée avec le charbon ordinaire et en présence de l'air, présente un tout autre caractère que les précédentes effectuées dans l'azote; mais elle s'exerce bien plus aisément et précisément dans les mêmes conditions que celle de l'oxyde de carbone : ce qui autorise à penser qu'elle n'en est pas distincte.

En fait, il existe toujours, au premier moment de la réduction, quelque peu d'oxyde de carbone dans le système : cette trace étant produite soit par l'oxygène de l'air contenu dans les vases, soit par l'oxygène combiné au charbon, sinon par celui que fournissent les oxydes et alcalis des vases. Or la moindre trace d'oxyde de carbone suffit pour commencer la réaction et pour la propager, cet oxyde de carbone se multipliant indéfiniment par le cours même de la transformation. En effet, chaque équivalent d'oxyde de carbone mis en jeu produit, comme il vient d'être dit, 1 équivalent d'acide carbonique; celui-ci, en présence du charbon en excès, tend à produire 2 équivalents d'oxyde de carbone,

$$CO^2 + C = 2CO,$$

suivant une réaction bien connue et dont le mécanisme se rattache à la dissociation [1], la chaleur absorbée étant empruntée aux énergies étrangères d'ordre calorifique. Ces 2 équivalents d'oxyde de carbone réagissent aussitôt sur le sulfate alcalin pour reproduire 2 équivalents d'acide carbonique, qui donnent à leur tour avec le charbon 4 équivalents d'oxyde de carbone, et ainsi de suite; la dose du gaz réducteur croissant suivant une progression indéfinie.

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 453.

La réaction schématique

$$SO^4K + 2C = KS + 2CO^2$$

exprime donc uniquement l'état final, mais non l'origine et la suite de la transformation, laquelle se rattache à l'oxyde de carbone et répond en réalité à l'équation suivante :

$$SO^4K + 4CO = KS + 4CO^2.$$

Ainsi le carbone ne paraît pas exercer dans la réduction industrielle des sulfates d'action directe, pas plus que ne le fait en général, en Chimie, cet élément; ce qui paraît attribuable à son caractère exceptionnel de corps polymérisé ([1]).

Pour réagir d'une façon régulière sur les sulfates alcalins, aussi bien que sur les oxydes métalliques, dans la cémentation par exemple, il faut que le carbone perde d'abord son état de condensation, en repassant par l'état d'un composé normal renfermant un seul atome de carbone, tel que l'oxyde de carbone, à partir duquel les réactions se développent avec la même netteté typique qu'avec l'hydrogène.

5. Dans les conditions actuelles de la fabrication de la soude artificielle, la réduction du sulfate de soude est une conséquence des deux réactions fondamentales que je viens de développer. Elle l'est spécialement lorsqu'elle est effectuée au moyen des fours tournants, sous l'influence de la flamme, dont les gaz sont produits au moyen de la houille, et par conséquent riches à la fois en hydrogène, en carbures d'hydrogène et en oxyde de carbone; dans ces conditions, dis-je, la réduction du sulfate de soude se ramène très nettement aux réactions exothermiques de

---

([1]) Ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 475.

l'oxyde de carbone de l'hydrogène. L'hydrogène agit même à une température plus basse, et, lui aussi, tend à se reproduire sans cesse aux dépens du charbon, présent en excès, et de la vapeur d'eau, développée par la réaction.

Tous ces phénomènes tirent une nouvelle lumière des interprétations de la Thermochimie. De même que la plupart des réactions pyrogénées, ils résultent du concours de deux ordres de mécanismes, dans lesquels interviennent, d'un côté, les énergies chimiques intérieures des systèmes, conformément au principe du travail maximum, et, d'un autre côté, les énergies extérieures et calorifiques, conformément au principe de la dissociation.

RECHERCHES SUR QUELQUES PRINCIPES SUCRÉS;

Par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

Voici quelques données nouvelles, destinées à compléter l'histoire des principes sucrés, et spécialement la connaissance de leurs chaleurs de formation et de combustion. Ces chaleurs peuvent être en effet déterminées avec une grande précision par l'emploi de la bombe calorimétrique et de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères. MM. Berthelot et Vieille ont appliqué d'abord cette méthode à la cellulose (1), puis à la mannite, à la dulcite, à la lactose ou sucre de lait, à la saccharose ou sucre de canne, à la glucose, à l'amidon, à l'inuline, à la dextrine (2), c'est-à-dire aux principaux hydrates de carbone et alcools polyatomiques congénères. MM. Berthelot, Recoura et Lougui-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. IV, p. 546-552; 1885.
(2) Même Recueil, t. X, p. 455; 1887.

nine [1] ont repris depuis la glucose, le quinon, l'hydroquinon, le pyrogallol, la quercite, l'inosite, etc., et ils ont tiré de la comparaison de leurs résultats diverses conclusions générales fort intéressantes, mais qu'il est inutile de rappeler ici.

Nous allons maintenant compléter ces résultats et les théories qui s'y rattachent par l'étude de l'érythrite, de l'arabinose, du xylose, de la raffinose et des diverses inosites isomères.

I. — Érythrite, $C^8H^{10}O^8 = 122^{gr}$.

Ce corps est le type des alcools tétratomiques. Nous en avons opéré la combustion dans la bombe calorimétrique, en opérant sur un corps très pur et magnifiquement cristallisé. Nous croyons inutile de donner le détail complet des expériences, ce détail ayant été déjà présenté de la façon la plus circonstanciée, pour un grand nombre de cas analogues, dans le présent Recueil, et la méthode étant aujourd'hui parfaitement fixée et connue. Nous fournirons seulement les données caractéristiques.

Chaleur de combustion : 2 combustions.

I........ $1^{gr},0866$ $\Delta t = 1^{\circ},874$ $\Sigma\mu = 2399,8$

Chaleur dégagée, pour 1^{gr} : $4111^{cal},6$

II........ $1^{gr},0786$ $\Delta t = 1^{\circ},867$ $\Sigma\mu = 2399,8$

Chaleur dégagée, pour 1^{gr} : $4123^{cal},6$

Moyenne : $4117^{cal},6$.

Ce qui fait pour 1 molécule $= 122^{gr}$... $\begin{cases} +502^{Cal},3 \text{ à vol. constant} \\ +502^{Cal},6 \text{ à pr. constante} \end{cases}$

---

(1) Même Recueil, t. XIII, p. 304, 333 et 340; 1888. Les calculs de toutes les chaleurs de formation depuis les éléments données dans ces Mémoires doivent être légèrement modifiés d'après les expériences nouvelles de MM. Berthelot et Petit, qui ont porté la chaleur de combustion du diamant de $94^{Cal},0$ à $94^{Cal},3$ (ce Recueil, t XVIII, p. 106).

On en déduit la *chaleur de formation* depuis les éléments, toujours pour 122gr :

$$C^8(\text{diamant}) + H^{10} + O^8 = C^8H^{10}O^8 \text{ cristallisée} \ldots \quad +219^{Cal},6$$

Nous avons trouvé encore :

Chaleur de dissolution (érythrite séchée à 110°).

6gr,333 et 300cc d'eau, à 24°,1. Pour une molécule. —5Cal,62
5gr,686 et 300cc d'eau, à 23°,6. » —5Cal,46

Valeur moyenne pour 1 molécule : — 5Cal,54, à 23°,9.

Ces valeurs donnent lieu, entre autres, aux comparaisons suivantes :

Chaleurs de combustion.

Alcool méthylique liquide...	170	113Cal pour $C^2H^2O^2$
Glycol liquide..............	283	
Glycérine cristallisée.......	388,6	114Cal
Érythrite cristallisée........	502,6	
Érythrite cristallisée........	502,6	113Cal × 2
Mannite cristallisée.........	728,5	

Il existe donc une progression régulière entre les chaleurs de combustion et, par conséquent, entre les chaleurs de formation, comparées avec l'accroissement de l'atomicité ou valence dans les alcools.

On a encore, pour les différences des chaleurs de combustion moléculaires,

Alcool éthylique — glycol..........	+41,5
Alcool propylique — glycérine.....	+42,7 × 2
Alcool butylique — érythrite.......	+43,5 × 3

C'est la chaleur dégagée par la fixation de O^2 qui augmente d'une unité l'atomicité d'un alcool; ou, si l'on aime mieux, la chaleur dégagée par la substitution de l'hydroxyle HO^2 à l'hydrogène H.

Ce même nombre représente dès lors la différence entre

les chaleurs dégagées par la fixation de C^2H^2, soit 156^{Cal} environ,

Et de $C^2H^2O^2$, soit 113^{Cal}.

II. — ARABINOSE, $C^{10}H^{10}O^{10} = 150^{gr}$.

Échantillon donné par M. Maquenne.

Chaleur de combustion : 2 combustions.

I .. $1^{gr},924$ $\Delta t = 3°,005$ $\Sigma\mu = 2399,8$. Pour 1^{gr} : 3718^{cal}
II.. $1^{gr},7259$ $\Delta t = 2°,681$ idem. » 3710^{cal}

Moyenne : 3714^{cal} pour 1^{gr}.

Pour une molécule $C^{10}H^{10}O^{10} = 150^{gr}$:
$+557^{Cal},1$ à volume constant et à pression constante.

Chaleur de formation :

C^{10}(diamant) $+ H^{10} + O^{10} = C^{10}H^{10}O^{10}$ cristallisée... $+259^{Cal},4$.

III. — XYLOSE, $C^{10}H^{10}O^{10} = 150^{gr}$.

Donnée par M. Maquenne.

Chaleur de combustion : 2 combustions.

I...... $1^{gr},7841$ $\Delta t = 2°,807$ Pour 1^{gr} : $3756^{cal},0$
II..... $1^{gr},7381$ $\Delta t = 2°,711$ » $3723^{cal},5$

Moyenne : $3739^{cal},9$ par gramme.

Pour une molécule $C^{10}H^{10}O^{10} = 150^{gr}$:
$+560^{Cal},7$ à volume constant et à pression constante.

Chaleur de formation :

C^{10}(diamant) $+ H^{10} + O^{10} = C^{10}H^{10}O^{10}$ cristallisée... $+255^{Cal},8$.

Sensiblement la même que pour son isomère l'arabinose.

Les chaleurs de combustion de ces deux sucres sont sensiblement les mêmes, à poids égaux, que celle de la glucose, qui a la même composition centésimale.

IV. — RAFFINOSE, $C^{36}H^{32}O^{32} = 504^{gr}$.

Donnée par M. Lindet.

Premier échantillon : séché à 110°.

Une combustion.

I.... $1^{gr},7484$ $\Delta t = 2°,894$ Pour 1^{gr} : $3953^{cal},2$.

Second échantillon : dessiccation plus prolongée, qui lui a fait perdre encore 1,02 centième de son poids.

2 combustions.

II.....	$1^{gr},6211$	$\Delta t = 2°,719$	$\Sigma\mu = 2397,8$	Pour 1^{gr} : $4001^{cal},6$
III....	$1^{gr},5738$	$2°,621$	»	» $4039^{cal},1$

Cet échantillon étant mieux desséché que le précédent, je préfère la moyenne des deux derniers chiffres, soit $4020^{cal},0$.

Ce qui fait :

Pour une molécule, $C^{36}H^{32}O^{32} = 504^{gr}$:
$2026^{Cal},1$ à volume constant et à pression constante.

Chaleur de formation :

$+775^{Cal},3$, ou $+258^{Cal},4 \times 3$.

C'est sensiblement la somme de la saccharose...	+533,8
Et de la dextrine.............................	+243,8
	$+777^{Cal},6$

Chaleur de dissolution. — J'ai encore mesuré la *chaleur de dissolution* de la *raffinose,* tant dans l'état anhydre que dans celui d'hydrate ordinaire.

La raffinose anhydre a été desséchée sans fusion, c'est-à-dire par un échauffement progressif; la température étant d'abord maintenue pendant plusieurs heures vers 50°, puis portée un peu plus haut, etc., de façon à n'atteindre 110° qu'avec un produit déjà presque entièrement désliy-

draté. En cet état, elle a été dissoute dans l'eau du calorimètre.

La dissolution est immédiate et totale. On a trouvé :

I.... $3^{gr},2540$ et 300^{cc} eau, à $17^{\circ},9$. Pour 1 molécule $+8^{Cal},37$
II... $6^{gr},4600$ et 300^{cc} eau, à $18^{\circ},1$. » $+8^{Cal},38$

Cela fait, en moyenne, pour

$$C^{36}H^{32}O^{32} = 504^{gr} \ldots\ldots \quad +8^{Cal},375.$$

Nous avons étudié pareillement l'hydrate ordinaire.

Eau trouvée : +15,9 centièmes (perte à 110°). Calculé : 15,2.

Il se dissout lentement et difficilement à froid.

Ce corps a fourni les résultats suivants :

I.... $4^{gr},0038$ et 300^{cc} eau, à $17^{\circ},7$. Pour 1 molécule, $-9^{Cal},56$
II.... $4^{gr},0070$ et 300^{cc} eau, à $17^{\circ},7$. » $-9^{Cal},88$

En moyenne pour

$$C^{36}H^{32}O^{32}, 5H^2O^2 = 594^{gr} \ldots\ldots \quad -9^{Cal},72.$$

On déduit de ces nombres que la combinaison de l'eau et de la raffinose dégage :

$$C^{36}H^{32}O^{32} + 5H^2O^2 \text{ liquide} \ldots\ldots \quad +18^{Cal},10$$
$$C^{36}H^{32}O^{32} + 5H^2O^2 \text{ solide} \ldots\ldots \quad +10^{Cal},95$$

valeurs considérables et qui expliquent la stabilité assez grande de cet hydrate.

V. — Inosite.

1° L'*inosite neutre ou inactive par compensation* (racémique) a fourni :

Chaleur de combustion.

I...... $2^{gr},0357$ $\Delta t = 3^{\circ},130$ $\Sigma\mu = 2399,8$ Pour 1^{gr} : 3673,5
II...... $1^{gr},9868$ $\Delta t = 3^{\circ},060$ idem. » 3680,2

Chaleur de combustion pour 1^{gr}, moyenne...	$3676^{cal},8$
C'est-à-dire pour 1 demi-molécule (180^{gr})....	$+ 661^{Cal},8$
Chaleur de formation par les éléments......	$+ 318^{Cal},0$

2° L'*inosite inactive véritable* (du noyer) nous avait fourni précédemment [en commun avec M. Recoura] (¹),

Combustion...........	$+ 666^{Cal},5$
Formation.......... ..	$+ 313^{Cal},3$

3° et 4°. Les chaleurs de combustion et de formation des deux inosites droite et gauche peuvent être déduites de la donnée 1° et de celles qui vont être présentées dans le Mémoire qui suit. La chaleur de formation de chacune d'elles est en effet inférieure de $1^{Cal},83$ à celle de l'inosite inactive par compensation : ce qui donne

$$+ 316^{Cal},2;$$

la chaleur de combustion correspondante étant $663^{Cal},6$.

Voici donc les chaleurs de formation par les éléments de ces quatre isomères, si intéressants par leurs relations géométriques :

	Cal
Inosite droite.........................	+316,2
Inosite gauche.......................	+316,2
Inosite neutre par compensation.......	+318,0
Inosite inactive véritable..............	+313,3

L'inosite inactive véritable paraît donc renfermer une réserve d'énergie supérieure à celle des autres isomères, qu'elle est apte à produire par des modifications convenables; tandis que l'inosite neutre, dont la molécule est double, répond, comme il convient, à la plus grande perte d'énergie.

La glucose, moins stable que son isomère l'inosite, en

(¹) Ce Recueil, 6ᵉ série, t. XIII, p. 341.

raison de sa constitution mixte d'aldéhyde-alcool et des relations de l'inosite avec la série benzénique, répond en effet à une moindre chaleur de formation

$$(+306^{\text{Cal}},8).$$

Tous ces résultats s'enchaînent et se confirment.

SUR LES DIVERSES INOSITES ISOMÈRES ET SUR LEUR CHALEUR DE TRANSFORMATION;

Par M. BERTHELOT.

Il m'a paru intéressant de soumettre à de nouvelles mesures le travail moléculaire développé par les transformations de l'isomérie symétrique. On sait, en effet, par les travaux de MM. Maquenne, Tanret et Villiers, que l'inosite présente des phénomènes d'isomérie tout à fait comparables à ceux de l'acide tartrique; c'est-à-dire qu'il existe deux inosites isomères, douées de pouvoirs rotatoires identiques, mais de signe contraire, l'une dextrogyre, l'autre lévogyre : elles s'unissent à poids égaux, pour former une inosite inactive par compensation, analogue à l'acide racémique. Enfin, on connaît une inosite privée du pouvoir rotatoire et non dédoublable. MM. Maquenne et Tanret ayant eu l'obligeance de me remettre une dizaine de grammes de chacun de ces isomères remarquables, je les ai soumis à une étude semblable à celle que j'avais exécutée en 1875, en commun avec M. Jungfleisch, sur les quatre acides tartriques (1).

Voici les résultats :

1. 4^{gr} d'*inosite dextrogyre,* déshydratée et répondant

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. IV, p. 147.

à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, ont été dissous dans 300^{cc} d'eau, à la température de $17^{o},9$. Sa solution est immédiate.

La chaleur absorbée a été trouvée (2 essais tout à fait concordants), pour 1 molécule $= 180^{gr}$: $-2^{Cal},05$.

2. 4^{gr} d'*inosite lévogyre* déshydratée, dissous dans 300^{cc} d'eau, à $17^{o},9$ (2 essais concordants), ont fourni :

$$-2^{Cal},03.$$

Ces deux valeurs peuvent être regardées comme identiques.

Les deux inosites symétriques ont donc la même chaleur de dissolution, précisément comme les deux acides tartriques.

J'adopterai la valeur moyenne : $-2^{Cal},04$ pour 1 molécule, à 18°.

3. Les deux liqueurs précédentes, amenées à une température identique, ont été mélangées. Ce mélange a donné lieu à un phénomène thermique nul ($+0^{o},002$ dans un premier essai : $-0^{o},002$ dans le second).

On peut en conclure que les deux inosites symétriques ne manifestent aucun signe de combinaison dans l'état de dissolution ; pas plus que les deux acides tartriques symétriques. C'est un résultat qu'il importe de ne pas oublier dans l'étude des constantes physiques des corps symétriques. Mais la combinaison se manifeste, dès qu'on les sépare de leur dissolution, ainsi que je vais le montrer.

4. *Inosite neutre par compensation*, préparée par synthèse et cristallisée ; anhydre.

4^{gr} ont été dissous dans 300^{cc} d'eau, à 18°. La dissolution est plus lente et plus difficile que celle des inosites actives. D'après deux essais concordants, j'ai obtenu

$$\text{Pour } 180^{gr} : -3^{Cal},87 ;$$

soit, pour le poids moléculaire,

$$2\,C^{12}H^{12}O^{12} = 360^{gr} : -7^{Cal},74.$$

Cette chaleur de dissolution est négative et supérieure en valeur absolue à celle de chacune des inosites actives. C'est le même fait déjà observé pour les trois acides tartriques correspondants.

5. En comparant ces valeurs, on obtient la *chaleur de combinaison des deux inosites droite et gauche*. En effet, l'on a :

	Cal
Dissolution séparée de ces deux inosites.........	—4,08
Mélange des dissolutions........................	0,00
Séparation de l'inosite inactive par compensation..	+7,74
	$+3^{Cal},66$

ce qui fournit, pour la réaction des deux corps solides,

$$C^{12}H^{12}O^{12}(\text{droite}) + C^{12}H^{12}O^{12}(\text{gauche}) = C^{24}H^{24}O^{24}(\text{neutre})\ldots\ldots \quad +3^{Cal},66$$

Ce nombre présente une valeur voisine (quoique un peu plus faible) par rapport à celle qui caractérise la combinaison des deux acides tartriques : $+4^{Cal},41$. Ce sont là des chiffres sensibles, quoique inférieurs aux chaleurs de neutralisation ou d'hydratation des acides proprement dits.

6. Complétons ces résultats en donnant la chaleur de dissolution de l'inosite inactive véritable et non dédoublable, laquelle peut être extraite du noyer.

J'ai trouvé, avec 4^{gr} de matière et 300^{cc} d'eau, à 18°,1 (deux essais concordants) : $-3^{Cal},38$;

Valeur voisine, mais un peu inférieure numériquement par rapport à celle de l'inosite inactive par compensation.

L'acide tartrique inactif, comparé à l'acide racémique, avait fourni un résultat du même ordre.

Ces observations caractérisent l'isomérie symétrique. Les chaleurs mêmes de formation des quatre isomères depuis les éléments ont été données dans le Mémoire précédent (p. 415).

SUR LA CRISTALLISATION DE L'ALUMINE ET DE QUELQUES AUTRES OXYDES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE;

PAR MM. P. HAUTEFEUILLE ET A. PERREY.

Des expériences classiques ont établi que l'alumine amorphe, chauffée dans le gaz chlorhydrique, n'éprouvait aucune perte de poids et ne montrait aucun indice de cristallisation. Comme l'hydrate gélatineux, l'hydrate cristallisé, $Al^2O^3 3HO$, précipité de l'aluminate de soude par l'acide carbonique, résiste à la minéralisation (1).

Nous avons cependant constaté que des sels d'alumine : le sulfate, l'oxalate, l'hydrocarbonate, chauffés dans l'acide chlorhydrique à une température de 500° à 700°, laissaient un résidu farineux ou corné, semé de cristaux microscopiques de corindon.

L'expérience peut être faite dans un tube en verre de Bohême mince, du diamètre de 7^{mm} à 8^{mm}, chauffé sur une rampe à gaz et protégé contre l'action directe de la flamme par un manchon de verre. On chauffe très graduellement jusque vers 300° dans ce tube, traversé par un courant d'air sec, l'oxalate séché avec précaution et pulvérisé, ou l'hydrocarbonate. Quand le sel n'abandonne plus d'eau, on remplace le courant d'air par un courant de gaz chlorhydrique et l'on élève davantage la température, mais en prenant garde que, dans sa partie la plus chaude, le manchon soit à peine porté au rouge naissant. On ne gagne rien à prolonger l'expérience au delà d'une ou deux heures.

---

(1) L'alumine préparée industriellement par cette méthode est un mélange d'hydrate cristallisé et d'hydrate gélatineux. L'acide chlorhydrique concentré dissout le dernier et laisse le premier à l'état de pureté.

Quand elle est terminée, on trouve sur les fragments cornés provenant de l'hydrocarbonate une fine poussière de rhomboèdres, sur les fragments provenant de l'oxalate de petits prismes courts. Il est d'ailleurs facile d'isoler les cristaux en dissolvant l'alumine amorphe dans l'acide sulfurique.

Lorsqu'on substitue le sulfate d'alumine aux sels précédemment employés, l'expérience doit être faite à une température un peu plus élevée et le courant de gaz chlorhydrique doit être très rapide. Le corindon que l'on retrouve disséminé dans l'alumine amorphe est en cristaux fusiformes; mais on observe dans cette expérience que des lamelles hexagonales adhèrent à la paroi supérieure du verre, à distance du résidu laissé par le sulfate.

Il convient d'appeler l'attention sur la forme dominante, prismatique ou fusiforme, qu'affectent pour la première fois des cristaux de corindon préparés artificiellement par la voie sèche. Il convient également d'ajouter que l'oxalate ou le sulfate d'alumine mélangés d'un peu d'oxalate ou de sulfate de chrome nous ont donné des cristaux colorés en rouge-rubis.

Le résultat inattendu de ces expériences nous fit faire un retour sur les idées émises par H. Sainte-Claire Deville au sujet de la minéralisation des oxydes métalliques par l'acide chlorhydrique. « La minéralisation, dit Sainte-Claire Deville, est subordonnée à deux conditions essentielles : il faut que les substances mises en présence soient capables de se combiner à une certaine température et que leur combinaison soit détruite quand la température change, soit que celle-ci s'élève, soit qu'elle s'abaisse. » Et plus loin, Sainte-Claire Deville ajoute que l'alumine ne peut cristalliser dans l'acide chlorhydrique, tant parce que, chauffée à haute température, elle n'est pas attaquée par cet acide que parce que le chlorure d'aluminium, décomposé par l'eau, donne de l'alumine amorphe.

Il est exact que l'alumine *cuite* oppose à l'action de l'acide chlorhydrique une inertie qui en rend la minéralisation impossible; mais il résulte aussi de nos expériences que l'alumine ne sort pas *cuite* de ses combinaisons détruites par le feu et conserve pendant un temps appréciable une activité chimique qui assure l'action, à haute température, de l'agent minéralisateur.

Il est exact que la décomposition du chlorure d'aluminium par l'eau ne donne pas d'alumine cristallisée, soit que la vapeur du chlorure et la vapeur d'eau en proportion quelconque traversent un tube chauffé depuis 500° jusqu'au rouge vif et qu'il se produise alors de l'alumine amorphe, soit qu'un mélange en proportions variables de gaz chlorhydrique et d'oxygène passe sur l'aluminium chauffé et qu'il se produise alors des oxychlorures d'aluminium (1).

Mais si l'on doit rapporter l'action minéralisatrice de l'acide chlorhydrique sur l'alumine à la production et à la décomposition successives d'une combinaison formée par ces deux substances, on ne voit pas, à défaut du chlorure d'aluminium, quelle combinaison pourrait prendre naissance, si ce n'est un chlorhydrate d'alumine.

M. Debray a fait connaître un chlorhydrate d'acide molybdique, produit de l'union directe de l'acide molybdique et du gaz chlorhydrique ; nous avons constaté que l'on obtenait de l'acide molybdique *cristallisé* en chauffant aux environs de 200° soit le chlorhydrate, soit plus simplement l'acide molybdique amorphe dans le gaz chlorhydrique.

Nous avons cherché à produire le chlorhydrate d'alumine

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 1219.
On obtient du corindon, dont la formation a été observée par M. Stanislas Meunier, dans le seul cas où les conditions de l'expérience ont été réglées de manière que la chaleur dégagée par la réaction soit capable de fondre l'alumine. La décomposition des oxychlorures au rouge vif donne de l'alumine amorphe.

dans des conditions de stabilité relative, et nous avons soumis l'alumine (de l'oxalate), chauffée entre 500° et 700°, à l'action de l'acide chlorhydrique possédant une tension de 3 atmosphères. Dans ce but, nous avons adopté les dispositions suivantes :

L'oxalate d'alumine est placé sur une gouttière de papier que l'on glisse au milieu d'un tube en verre mince de Bohême de 70^{cm} de longueur, de 7^{mm} à 8^{mm} de diamètre, tenu horizontalement. On fait faire au tube une demi-révolution autour de son axe et, après quelques secousses, on retire la gouttière. Le sel, déposé sur une longueur de 15^{cm} environ, est enfermé entre deux petits tampons d'amiante calcinée, en avant et en arrière desquels le verre est resté parfaitement propre. On façonne alors à la lampe les deux extrémités du tube en forme d'olive, de manière à faciliter leur entrée dans des tuyaux de caoutchouc étroits. On centre le tube dans un manchon en verre de Bohême de 15^{mm} de diamètre, de 50^{cm} de longueur, et on le maintient en place par deux cales d'amiante. On couche enfin le manchon sur une grille à gaz.

A l'une des extrémités du tube l'on adaptera un manomètre à mercure, à l'autre successivement un gazomètre à air, un générateur ordinaire et un générateur spécial d'acide chlorhydrique.

La hauteur de la colonne mercurielle soulevée par le gaz devant atteindre $1^{m},50$, le manomètre se compose de deux tubes en U destinés à être réunis : on a obtenu chacun d'eux en courbant en son milieu un tube de verre fort, de 2^{m} de longueur, de 15^{mm} de diamètre intérieur. Le premier, par l'extrémité étirée et recourbée à angle droit de l'une de ses branches, peut être mis en communication directe avec le tube contenant le sel aluminique; par l'extrémité étirée de sa seconde branche, il peut être réuni à la première branche, étirée et courbée en col de cygne, du second tube manométrique.

Le générateur spécial d'acide chlorhydrique est fait d'un tube de verre épais ayant 60^{cm} de longueur, 16^{mm} de diamètre intérieur, fermé à un bout et dont l'extrémité ouverte est étirée et façonnée en olive après introduction de 20^{gr} de sel marin pur fondu, concassé en fragments réguliers du volume d'un gros pois. On remplit le tube jusqu'aux deux tiers de sa hauteur d'acide sulfurique pur refroidi à 0° et, quand la mousse abondante jetée par le sel est tombée, le générateur est nettoyé et conservé dans la glace jusqu'au moment de sa mise en place.

On fait d'abord passer un courant d'air sec sur l'oxalate d'alumine échauffé graduellement jusque vers 300°, on expulse hors de l'appareil l'eau abandonnée par l'oxalate. On réunit l'extrémité libre du tube contenant ce sel avec le premier tube manométrique, que l'on ferme sous faible pression en versant du mercure dans sa courbure. On remplace le gazomètre à air par un générateur ordinaire à acide chlorhydrique, on expulse de l'appareil tout l'air et encore une petite quantité d'eau.

L'expérience ainsi préparée, on substitue rapidement au générateur ordinaire le générateur décrit plus haut, que l'on fait plonger dans un ballon rempli d'eau à 0°; on verse dans le premier tube manométrique une hauteur de 80^{cm} de mercure, on réunit les deux tubes manométriques, on remplit le second comme le premier. Enfin on assure la fermeture hermétique de tous les joints de l'appareil : ces joints sont faits d'un tube de caoutchouc ayant 3^{mm} de diamètre intérieur, 15^{mm} de diamètre extérieur, suifé intérieurement, fortement appliqué sur le verre par des ligatures en fil de cuivre recuit, protégé contre la déformation par une gaine continue faite d'une ficelle enroulée en spires serrées.

Le générateur d'acide chlorhydrique est graduellement réchauffé dans un bain-marie, dont on règle la température de manière qu'une fois la pression établie l'appa-

reil soit traversé par un courant gazeux plus ou moins lent. Quand le gaz commence à sortir par la branche ouverte du manomètre, on porte l'oxalate d'alumine à une température suffisamment élevée pour en assurer la décomposition complète.

Dans toutes nos expériences, nous avons vu se condenser, dans la partie antérieure et froide du tube chauffé, quelques très fines gouttelettes liquides, plus près de l'alumine une trace de chlorure de fer, et tout près du second tampon d'amiante un sublimé blanc jaunâtre cristallin, dont le poids ne pouvait d'ailleurs être évalué qu'à quelques milligrammes et qui était formé de chlorure alcalin (1).

Pour mettre fin à l'expérience, on éteint le feu de la rampe et du générateur; on fend sur une partie de sa longueur, après l'avoir débarrassé de ses ligatures, le tube de caoutchouc qui relie les deux tubes manométriques et, serrant ce tube dans les doigts, on règle facilement l'écoulement du gaz jusqu'au moment où la pression est tombée à 2 atmosphères; on répète ensuite, avec plus de précaution, la même manœuvre sur le joint qui réunit le premier tube manométrique au tube à expérience; enfin on détache de celui-ci le générateur à acide chlorhydrique.

Bien que nous ayons fait varier la conduite du feu, la rapidité du courant gazeux, et de 2 à 72 heures la durée de l'expérience, nous n'avons jamais pu observer, dans les parties relativement froides de l'appareil, un dépôt notable d'une combinaison aluminique. En revanche, l'alumine se retrouve plus ou moins complètement trans-

(1) L'alcali est emprunté au verre, qui est toujours un peu attaqué pendant la durée de l'expérience. D'ailleurs la minéralisation n'est nullement liée à l'intervention de l'alcali, car l'alumine cristallise aussi bien lorsque l'expérience est faite dans un tube de platine.

formée en petits prismes courts de corindon, sans mélange de lamelles ni de cristaux fusiformes.

A la vérité ce corindon, traité par l'eau, lui a abandonné jusqu'à 23^{mgr} et 33^{mgr} d'alumine soluble, avec des quantités d'acide chlorhydrique répondant seulement aux rapports $\frac{2HCl}{Al^2O^3}$, $\frac{2.27HCl}{Al^2O^3}$; mais nous ne tirerons pas argument de chiffres aussi faibles en faveur de notre thèse, parce que nous ne pouvons avoir la certitude absolue que, dans les parties les moins chaudes d'un tube que nous redoutions de trop chauffer, aucune parcelle d'oxalate d'alumine n'a échappé à la décomposition. On comprend qu'en ajoutant aux garanties de complète décomposition de l'oxalate, nous devions ajouter aux chances de décomposition du chlorhydrate d'alumine.

Nous n'avons donc pas réussi, même sous une forte tension de l'acide chlorhydrique, à mettre en évidence la formation d'un chlorhydrate d'alumine.

Mais nous avons mis en évidence l'influence de cette tension sur le succès de la minéralisation : en effet, tandis que, sous 760^{mm} de pression, l'acide n'avait minéralisé l'alumine qu'en proportion presque infime, sous 3 atmosphères de pression, il a pu la minéraliser en totalité ; ce résultat a été atteint, il est vrai, seulement après 24 heures de chauffe à une température si voisine de la température de ramollissement du verre qu'une soufflure s'est produite sur le tube.

Toutefois, il faut justement considérer que la durée de l'expérience et l'élévation de la température, au delà de certaines limites, ne profitent à la cristallisation qu'autant que l'acide agit sous forte tension : s'il agit sous la tension de 1 atmosphère, la cristallisation cesse de faire des progrès après 1 ou 2 heures de chauffe à 600° ; s'il agit sous la tension de 3 atmosphères, la cristallisation continue 24 heures et davantage, jusqu'à disparition

d'oxyde amorphe, à la même température. Dans le premier cas, l'inertie croissante de l'alumine met bientôt un terme à l'action chimique; dans le second cas, l'accroissement d'énergie chimique que l'acide chlorhydrique doit à sa tension compense au moins la perte d'énergie subie par l'alumine.

Ainsi, la minéralisation de l'alumine restant incontestablement subordonnée aux conditions générales que nous rappelions plus haut, implique, à notre sens, l'existence d'un chlorhydrate d'alumine qui se forme et se décompose à des températures très voisines. Elle implique en outre l'intervention d'une énergie chimique qui fait défaut à l'alumine *cuite* aussi bien qu'à l'acide chlorhydrique sous la tension de 760^{mm}.

Comme l'alumine, la zircone et, dans des limites étendues de température, l'acide titanique opposent à l'action de l'acide chlorhydrique l'inertie des oxydes *cuits*. Comme l'alumine, nous avons pu faire cristalliser cependant ces deux oxydes, soit en utilisant, avant qu'ils n'aient eu le temps de la perdre entièrement, l'activité propre qu'ils possèdent encore à température élevée au sortir de leurs combinaisons, soit en augmentant, avec sa tension, l'énergie chimique propre à l'acide chlorhydrique.

On sait, en effet, que l'acide titanique précipité n'est minéralisé par l'acide chlorhydrique qu'au rouge vif; or, le sulfate titanique, chauffé dans cet acide, donne de l'oxyde cristallisé avant le rouge naissant. Les cristaux restent d'ailleurs microscopiques, entravés sans doute dans leur développement par la grande vitesse qu'il faut donner au courant gazeux pour éliminer instantanément l'acide sulfurique mis en liberté; et lorsque nous avons voulu obtenir des cristaux déterminables, nous avons dû recourir à l'emploi de l'oxyde précipité et du gaz chlorhydrique sous forte tension.

Nous avons conservé les dispositions adoptées pour minéraliser l'alumine, interposant seulement, entre le tube contenant l'acide titanique et le tube manométrique, un robinet à trois voies qui nous a servi, l'expérience terminée, à rétablir très lentement la pression atmosphérique dans l'appareil avant l'extinction du feu. Sans cette précaution, le verre très affaibli, gêné par l'adhérence d'un enduit cristallin, ne résiste pas, pendant son refroidissement, à une pression de 3 atmosphères.

L'appareil purgé d'air et d'humidité, le gaz commençant à sortir par la branche ouverte du manomètre, nous avons réglé la flamme, sous le tube contenant l'acide titanique, de manière que la température ne dépassât pas 500° dans la zone médiane et, s'élevant de proche en proche jusqu'à une distance de 20^{cm} en avant et en arrière de l'oxyde, restât encore, dans les deux zones extrêmes, un peu inférieure à celle qui eût compromis la résistance du verre.

Tout d'abord un produit ambré, chatoyant, formé d'un hydrate de chlorure titanique, distille vers les extrémités froides; la quantité de chlorure qui échappe ainsi à la décomposition est réduite au minimum dans la traversée de la zone chauffée à 700°. Au-dessus de l'oxyde amorphe, la surface intérieure du verre se voile d'un enduit léger au début, qui s'épaissit avec le temps en une croûte cristalline de nuance jaunâtre. Dans les zones les plus chaudes, apparaissent isolément et se développent sans se joindre des cristaux de nuance bleutée.

Nous avons mis fin à l'expérienee après l'avoir prolongée une semaine. Les cristaux jaunâtres, formés à 500°, n'étaient pas déterminables cristallographiquement; les cristaux bleus, formés vers 700°, avaient pris des dimensions telles que nous avons pu facilement rapporter leur forme à celle de l'anatase. Les cristaux obtenus au rouge vif par H. Sainte-Claire Deville avaient la forme du rutile.

Si l'acide titanique est attaqué au rouge vif par l'acide chlorhydrique sous tension de 760^{mm}, il n'en est pas de même de la zircone, qui résiste à l'acide même à cette température. Nous sommes cependant parvenus à la transformer vers 600°, dans le gaz possédant une tension de 3 atmosphères, en grandes lames rhombes agissant vivement sur la lumière polarisée. Les cristaux sont maclés suivant h^1 comme les cristaux du gypse, ou en roue comme les cristaux d'harmotome, et nos déterminations, comparées à celles de MM. Michel Lévy et Bourgeois, établiraient le dimorphisme de la zircone.

L'oxyde de fer, de même que l'acide titanique, n'est minéralisé par le gaz chlorhydrique, sous tension de 760^{mm}, qu'au rouge vif; comme la transformation de l'oxyde en chlorure peut se faire sous l'influence d'une très douce chaleur, le retard subi par la minéralisation tient uniquement à la résistance qu'oppose le chlorure de fer à la décomposition par la vapeur d'eau. Cette résistance est fonction de la température et fonction du rapport des tensions du chlorure métallique et de la vapeur d'eau, tellement que, si l'on soumet l'oxyde amorphe à l'action du mélange gazeux dégagé par l'hydrate

$$HCl, 12HO$$

en ébullition, sa cristallisation s'opère dès que la température atteint le rouge naissant.

En résumé, nous avons fait cristalliser l'alumine dans l'acide chlorhydrique, et nous pensons avoir ainsi démontré l'existence d'un chlorhydrate d'alumine qui, s'il n'a pu être isolé, possède du moins un analogue dans le chlorhydrate d'acide molybdique.

Nous avons fait cristalliser la zircone dans l'acide chlorhydrique; nous avons abaissé la température à laquelle on peut faire la minéralisation des oxydes de titane et de fer dans le même acide, soit en augmentant

l'activité chimique des substances mises en présence, soit en faisant intervenir un auxiliaire qui facilite la décomposition de la combinaison formée par ces substances. Mais nous n'avons pas éludé la réalisation des conditions considérées par H. Sainte-Claire Deville comme essentielles à la minéralisation; nous avons seulement étendu les limites de température dans lesquelles ces conditions restent réalisables. Nos expériences apportent ainsi à la formule de Sainte-Claire Deville un commentaire qui peut aider à en pénétrer le sens dans toute sa généralité.

SUR LA SACCHARINE;

Par M. PELIGOT.

Parmi les produits bruns qui résultent de l'action des alcalis sur les glucoses, M. Peligot a isolé une belle substance cristalline, qu'il a nommée *saccharine* dès 1877 et qui n'a rien de commun avec la matière sucrée dérivée de la houille : l'acide anhydro-orthosulfaminobenzoïque ($C^7H^5SO^3Az$).

On sait que le sucre ordinaire, le saccharose, se combine intégralement avec les bases et donne des sucrates de chaux, de baryte, de plomb, etc., dont il est facile de le retirer; dans les mêmes circonstances, les glucoses subissent des modifications profondes : il se produit divers acides dont la composition ne paraît différer des glucoses que par l'élimination des éléments de l'eau, tels sont les acides glucique et mélassique; ce dernier colore fortement en brun les liqueurs dans lesquelles il prend naissance et offre quelques-uns des caractères des composés ulmiques; d'autres matières, entre autres l'acide lactique et la *saccharine*, se produisent en même temps.

Lorsqu'on agite dans un flacon de la chaux éteinte avec de l'eau froide tenant en dissolution 15 à 20 pour 100 de glucose, la liqueur devient fortement alcaline; mais cette alcalinité s'affaiblit de jour en jour, ainsi qu'on peut le constater par des essais alcalimétriques; en même temps, elle prend une coloration brune de plus en plus foncée. Il se dépose, à la longue, une substance d'un jaune chamois ayant parfois l'aspect cristallin.

Ce même précipité se fait immédiatement et abondamment, si l'on porte la liqueur à l'ébullition; celle-ci, après filtration, n'est plus alcaline, mais sensiblement neutre au papier de tournesol.

La chaux, cependant, ne se trouve éliminée qu'en partie à l'état de glucate tribasique peu soluble; il en reste une petite quantité combinée aux acides glucique et mélassique. Si l'on élimine ces dernières parties de chaux par une quantité suffisante d'acide oxalique, on obtient une liqueur foncée dont l'évaporation donne une sorte de mélasse dans laquelle des prismes rayonnés d'une très grande netteté ne tardent pas à cristalliser.

En isolant et en purifiant ces prismes par des cristallisations répétées, on obtient de gros cristaux qui, d'après M. Des Cloizeaux, dérivent du prisme droit rhomboïdal.

La saccharine présente des propriétés fort inattendues : sa saveur n'est nullement sucrée; elle est presque nulle avec un arrière-goût de sel de Glauber; elle ne fermente pas en présence de la levure de bière, même après avoir été chauffée avec un acide dilué; très soluble dans l'eau bouillante elle ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau froide : 100 parties d'eau à 15° n'en dissolvent que 15 parties; elle est assez soluble dans l'alcool et même dans l'éther.

C'est une substance douée d'une grande stabilité; elle est en partie volatile; elle ne réduit pas la liqueur tartro-alcaline de cuivre; l'acide azotique marquant 32° B, ne

l'attaque pas sensiblement; on la retrouve presque en totalité à la suite de l'évaporation de cette liqueur acide. Si elle est impure, ce même traitement la purifie par suite de l'oxydation des produits bruns qui la colorent. Avec l'acide plus concentré, il se fait à la longue de l'acide oxalique.

Au point de vue optique, elle est dextrogyre comme le sucre ordinaire; mais son pouvoir rotatoire est de 93°,5, alors que pour le sucre il n'est que de 67°,18.

La saccharine, soumise à une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique dilué, ne subit pas de modification comme le sucre ordinaire; ce même acide concentré, après une ébullition prolongée, se combine avec les éléments de la saccharine en donnant un acide sulfo-conjugué analogue à l'acide sulfo-saccharique.

La potasse caustique très concentrée et à chaud n'a aucune action, mais le permanganate de potasse transforme à la longue la saccharine en eau et en carbonate de potasse; le manganèse se retrouve à l'état de bioxyde hydraté.

La saccharine a la même composition chimique que la cellulose et l'amidon ($C^{12}H^{10}O^{10}$); elle se comporte avec les bases comme acide et donne des saccharinates.

Préparation de la saccharine. — On peut la préparer en partant du glucose, du sucre interverti ou de la lévulose.

Le procédé le plus rapide et qui donne les meilleurs rendements est le suivant.

On prend

Sucre	2^{kg}
Eau	4^{lit}
Acide oxalique	50^{gr}

On fait bouillir 15 minutes pour que l'inversion soit complète. La dissolution est étendue à 9^{lit} et mise dans de grandes bouteilles après l'avoir additionnée de 1^{kg} de chaux éteinte.

On laisse en contact pendant quatre jours, en agitant de temps à autre.

La solution qui a pris une couleur brune est décantée et étendue de son volume d'eau, puis traitée à chaud par l'acide oxalique jusqu'à acidité au papier Congo. On filtre sur des chausses en treillis, et l'on concentre dans un appareil distillatoire en communication avec la trompe à eau, de manière à opérer à une température aussi basse que possible; les eaux de condensation sont incolores et acides, elles réduisent le nitrate d'argent comme l'acide formique.

On pousse la concentration jusqu'à consistance de sirop; on laisse grainer dans des terrines pendant quatre jours, et les cristaux séchés sur du papier ou sur du plâtre donnent la saccharine de premier jet presque incolore. Une nouvelle cristallisation donne le produit pur et tout à fait blanc. On trouve que 4^{kg} de sucre donnent environ 125^{gr} de saccharine.

ÉTUDES SUR LE FROTTEMENT DES LIQUIDES;

PAR M. M. COUETTE.

INTRODUCTION.

Les nombreuses recherches [1] faites jusqu'à ce jour pour trouver des relations entre le coefficient de frottement intérieur et les autres propriétés physiques ou la constitution chimique des liquides n'ont encore conduit à aucune de ces lois qui conquièrent une place dans la Science par leur certitude expérimentale ou par leur adaptation exacte à une théorie. Avant donc d'entreprendre sur le même terrain des investigations nouvelles, j'ai cru prudent de soumettre à un examen attentif les deux questions fondamentales suivantes :

1° Le coefficient de frottement intérieur est-il une grandeur physique bien définie?

2° Quelles règles faut-il suivre pour en obtenir la valeur?

Ces questions ne me paraissaient pas suffisamment élucidées par les travaux antérieurs. En effet :

1° Quelle que soit la théorie d'où l'on déduise les équations de *Navier* [2], ce qu'on appelle *coefficient de frottement intérieur*, c'est le coefficient ε des dérivées secondes qui y figurent. Ce coefficient, qui se présente ainsi d'abord comme un terme abstrait de Mécanique rationnelle, ne pourra être pris pour mesure d'une propriété

---

(1) *Voir* ma Notice sur *La viscosité des liquides*, publiée en 1888 au *Bulletin des Sciences physiques*.

(2) *Voir* ma Notice, p. 14 du tirage à part, 62 du *Bulletin*.

physique des liquides réels que si l'on a dûment constaté la conformité entre leurs mouvements et ces équations. Or cette constatation n'avait guère été faite que pour la première série des expériences de *Poiseuille* [1]; la seconde série et surtout les tuyaux de conduite fournissaient des résultats tout différents. Que fallait-il donc penser de l'exactitude et de la généralité des équations de *Navier*? Étaient-elles l'expression simplement approchée des mouvements des fluides? Pouvaient-elles, au contraire, les représenter avec exactitude dans certains cas particuliers et se trouver en défaut dans d'autres cas? La définition même du coefficient de frottement intérieur et les règles à suivre dans sa mesure dépendaient étroitement de la réponse à ces questions. Or voici celle qui découle de mes recherches : *Le mouvement des liquides peut se faire suivant deux régimes différents : le premier est exactement conforme aux intégrales les plus simples des équations de* Navier; *le second n'est pas conforme à ces intégrales.* Donc le coefficient ε des équations de *Navier* représente bien une propriété des liquides réels, et, dans les expériences destinées à le mesurer, il faut réaliser le premier régime.

La distinction des deux régimes, déjà nettement défini par *Darcy* [2] en 1857, a été fort bien établie par M. *Osborne Reynolds* [3] en 1883. J'ai retrouvé, par des méthodes expérimentales différentes, les mêmes résultats que ces auteurs, et je les ai complétés en insistant sur la discontinuité des deux régimes et en signalant la phase où ils se produisent alternativement.

La première moitié de ce Mémoire est relative à la distinction des deux régimes. Le Chapitre I contient les expériences faites avec l'appareil à cylindres, et le

---

(1) *Mémoires des Savants étrangers*, t. IX; 1846.
(2) *Ibid.*, t. XV, p. 215 et 354.
(3) *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXXV, p. 84.

Chapitre II les expériences sur l'écoulement dans les tubes.

2° Pour justifier l'utilité d'une revision des méthodes de mesure, il me suffira de rappeler la discordance des résultats donnés par des auteurs divers ou par des méthodes différentes. Ainsi les nombres obtenus avec le disque oscillant présentent souvent un excès relatif de plus de $\frac{1}{10}$ sur ceux que donne l'écoulement dans les tubes. Cette dernière méthode fournit elle-même des résultats variables quand on n'élimine pas correctement l'influence des extrémités.

Le Chapitre III est consacré à l'étude de cette influence. Enfin, dans le Chapitre IV de la Thèse d'où le présent Mémoire est extrait, j'ai repris la théorie de la méthode des oscillations, et j'ai essayé d'y apporter plus de clarté et de généralité.

Cette longue théorie mathématique ne serait pas à sa place dans les *Annales*. Elle conclut au rejet de la méthode des oscillations pour les fluides où le second régime se produit facilement, et donne pour les autres les formules destinées au calcul des expériences.

On trouvera, en outre, dans ce Mémoire quelques études qui se relient moins étroitement à son objet principal, mais que je n'ai pas cru devoir négliger quand elles se sont présentées : telles sont l'application de l'appareil à cylindres à la mesure du coefficient de frottement intérieur de l'air, la recherche expérimentale des lois du second régime dans les tubes, et les expériences sur le frottement extérieur.

Les unités adoptées dans ce travail sont celles du système C.G.S.

CHAPITRE I.

EXPÉRIENCES AVEC L'APPAREIL A CYLINDRES.

1. Les équations de *Navier* n'ont été intégrées que dans un bien petit nombre de cas dont voici l'énumération :

1° Écoulement dans un tube cylindrique de longueur indéfinie, et dont la section peut avoir différentes formes ;

2° Entraînement d'un liquide compris entre un plan indéfini ou un cylindre indéfini fixe et un second plan ou cylindre indéfini parallèle au premier et animé d'un mouvement de translation uniforme parallèlement à ses génératrices ;

3° Entraînement d'un liquide compris entre deux cylindres indéfinis concentriques, l'un fixe, l'autre animé d'un mouvement de rotation uniforme ;

4° Entraînement d'un liquide compris entre deux surfaces de révolution conaxiales et très voisines, l'une fixe, l'autre animée d'un mouvement de rotation uniforme ;

5° Oscillations tournantes d'un solide de révolution en contact avec le liquide.

Dans ces deux derniers cas, le calcul ne se fait qu'approximativement, et sous la condition expresse qu'on puisse négliger les effets de la force centrifuge. Ils peuvent servir à la mesure des coefficients de frottement intérieur et au contrôle de la théorie par la comparaison des nombres qu'ils fournissent avec ceux que donnent les autres méthodes. Mais on ne peut y avoir recours pour l'étude des mouvements rapides qui sont précisément ceux auxquels l'application de la théorie de *Navier* est le plus douteuse.

Le deuxième cas ne paraît pas réalisable.

Restent donc le premier et le troisième, qu'on ne peut pas, il est vrai, réaliser non plus, puisqu'ils supposent des corps indéfinis, mais auxquels on ramène facilement les phénomènes observés avec des appareils de dimensions

finies. De là découlent les deux méthodes expérimentales que j'ai employées.

2. La rotation d'un liquide visqueux entre deux cylindres a été étudiée théoriquement par *Stokes* (¹) (1845), *de Saint-Venant* (²) (1847-1872) et M. *Boussinesq* (³) (1873). Je vais reprendre ici le calcul en le déduisant directement des équations de *Navier*. J'aurai d'ailleurs besoin au Chapitre IV des formules que je vais poser dès maintenant.

Les équations de *Navier* (⁴) sont

$$(1)\quad \begin{cases} \rho\left(X - \dfrac{du}{dt}\right) - \dfrac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon\left(\dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) = 0, \\ \rho\left(Y - \dfrac{dv}{dt}\right) - \dfrac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon\left(\dfrac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2 v}{\partial z^2}\right) = 0, \\ \rho\left(Z - \dfrac{dw}{dt}\right) - \dfrac{\partial p}{\partial z} + \varepsilon\left(\dfrac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right) = 0, \end{cases}$$

auxquelles il faut joindre l'équation de continuité

$$(2)\qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

ε est le *coefficient de frottement intérieur*; les autres rotations sont les notations habituelles de l'Hydrodynamique.

Ces équations se rapportent à trois axes de coordonnées rectangulaires ; nous allons les transformer pour un système de coordonnées cylindriques ayant pour axe l'axe des z. A cet effet nous poserons

$$\begin{cases} x = r\cos\theta, \\ y = r\sin\theta, \\ z = z. \end{cases} \qquad \begin{cases} \dfrac{dr}{dt} = a, \\ \dfrac{d\theta}{dt} = \omega, \\ \dfrac{dz}{dt} = w, \end{cases}$$

(¹) *Transactions of the Cambridge Society*, t. VIII, p. 292.
(²) Mémoire inédit, 15 février 1847, et *Comptes rendus*, t. LXXIV.
(³) *Essai sur la théorie des eaux courantes*, p. 621.
(⁴) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. VI.

et nous aurons par suite

$$u = a\cos\theta - r\omega\sin\theta,$$
$$v = a\sin\theta - r\omega\cos\theta,$$
$$w = w.$$

Nous ne considérerons que le cas où le mouvement est le même dans tous les azimuts, ce qui s'exprime par les conditions

$$\frac{\partial a}{\partial\theta} = 0, \qquad \frac{\partial\omega}{\partial\theta} = 0, \qquad \frac{\partial w}{\partial\theta} = 0, \qquad \frac{\partial p}{\partial\theta} = 0.$$

Nous supposerons enfin les forces extérieures réduites à la pesanteur, et l'axe des z vertical et dirigé de haut en bas ; donc

$$X = 0, \qquad Y = 0, \qquad Z = g.$$

En partant de ces données, on arrive par des calculs faciles, mais assez longs, que nous ne reproduirons pas, aux trois équations suivantes, qui remplacent les équations (1)

$$(3)\quad \begin{cases} -\rho\left(\dfrac{\partial a}{\partial t} + a\dfrac{\partial a}{\partial r} + w\dfrac{\partial a}{\partial z} - r\omega^2\right) - \dfrac{\partial p}{\partial r} \\ \qquad + \varepsilon\left(\dfrac{\partial^2 a}{\partial r^2} + \dfrac{\partial^2 a}{\partial z^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial a}{\partial r} - \dfrac{a}{r^2}\right) = 0, \\ -\rho r\left(\dfrac{\partial\omega}{\partial t} + a\dfrac{\partial\omega}{\partial r} + w\dfrac{\partial\omega}{\partial z} - 2\dfrac{a}{r}\omega\right) \\ \qquad + \varepsilon\left(r\dfrac{\partial^2\omega}{\partial r^2} + r\dfrac{\partial^2\omega}{\partial z^2} + 3\dfrac{\partial\omega}{\partial r}\right) = 0, \\ \rho\left(g - \dfrac{\partial w}{\partial t} - a\dfrac{\partial w}{\partial r} - w\dfrac{\partial w}{\partial z}\right) - \dfrac{\partial p}{\partial z} \\ \qquad + \varepsilon\left(\dfrac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial w}{\partial r} + \dfrac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right) = 0, \end{cases}$$

avec l'équation de continuité

$$(4)\quad \frac{\partial a}{\partial r} + \frac{a}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0\ [1].$$

---

(1) On peut aussi, par un changement de notations, déduire ces

3. Passons maintenant au cas particulier qui nous occupe, et supposons que le liquide soit divisé en couches cylindriques infiniment minces, indéformables, tournant d'un mouvement uniforme. Cela nous donne les conditions

$$a = 0, \qquad \frac{\partial \omega}{\partial z} = 0, \qquad w = 0, \qquad \frac{\partial \omega}{\partial t} = 0.$$

Les équations (3) sont ainsi réduites aux suivantes

$$\rho r \omega^2 - \frac{\partial p}{\partial r} = 0. \tag{5}$$

$$r \frac{d^2 \omega}{dr^2} + 3 \frac{d\omega}{dr} = 0, \tag{6}$$

$$\rho g - \frac{\partial p}{\partial z} = 0, \tag{7}$$

et l'équation (4) devient une identité.

Les équations (7) et (5) indiquent les variations de la pression sous l'action de la pesanteur et de la force centrifuge. L'équation (6) exprime la loi suivant laquelle la vitesse angulaire varie d'une couche à l'autre; elle s'intègre facilement et devient ainsi

$$\omega = A + \frac{B}{r^2}. \tag{8}$$

Nous déterminerons les constantes A et B par les conditions

$$\omega = 0 \qquad \text{pour} \qquad r = R_0$$

et

$$\omega = \Omega \qquad \text{pour} \qquad r = R_1,$$

ce qui donne à l'équation (8) la forme

$$\omega = \Omega \frac{\frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{r^2}}{\frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{R_1^2}}. \tag{9}$$

équations des formules plus générales données par M. Boussinesq (*Essai sur la théorie des eaux courantes*, p. 634).

Toutes les conditions de notre analyse semblent devoir être réalisées quand le liquide est compris entre deux cylindres solides de longueur indéfinie et de rayons R_0 et R_1, le premier immobile et le second animé d'une vitesse angulaire constante Ω ; pourvu qu'en même temps le liquide qui se trouve au contact immédiat des parois y adhère sans aucun glissement.

4. Évaluons le frottement qu'il y exerce. Par raison de symétrie, ce frottement a évidemment une valeur constante pour tous les éléments de surface égaux d'un même cylindre limite. Il nous suffira donc de considérer un seul de ces éléments ; soit l'élément $d\sigma$ perpendiculaire à l'ancien axe des x. Le frottement sur cet élément se réduit évidemment à la composante (1)

$$Y_x \, d\sigma$$

parallèle à l'axe des y ; et l'on a (2)

$$Y_x = \varepsilon \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right).$$

En ramenant cette dernière expression aux coordonnées cylindriques, on a

$$\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 2 \left(\frac{\partial a}{\partial r} - \frac{a}{r} \right) \sin\theta \cos\theta + r \frac{\partial \omega}{\partial r} (\cos^2\theta - \sin^2\theta).$$

Remarquant enfin que pour l'élément considéré $\theta = 0$, on trouve pour expression du frottement sur cet élément, et, comme nous l'avons dit, sur tout autre de même surface,

$$\varepsilon r \frac{d\omega}{dr} \, d\sigma.$$

(1) *Voir* ma Notice, p. 22-130.
(2) *Ibid.*, p. 17-125.

Si l'élément est pris à la surface du cylindre de rayon R_0, on a

$$r = R_0, \qquad \frac{d\omega}{dr} = \frac{2\Omega R_1^2}{R_0(R_1^2 - R_0^2)}.$$

Le frottement total sur une tranche de hauteur h prise dans ce cylindre est donc

$$\frac{4\pi\Omega R_1^2 R_0 h \varepsilon}{R_1^2 - R_0^2},$$

et le moment de ce frottement par rapport à l'axe de rotation est

$$\text{(10)} \qquad M = \frac{4\pi\Omega R_1^2 R_0^2 h \varepsilon}{R_1^2 - R_0^2}.$$

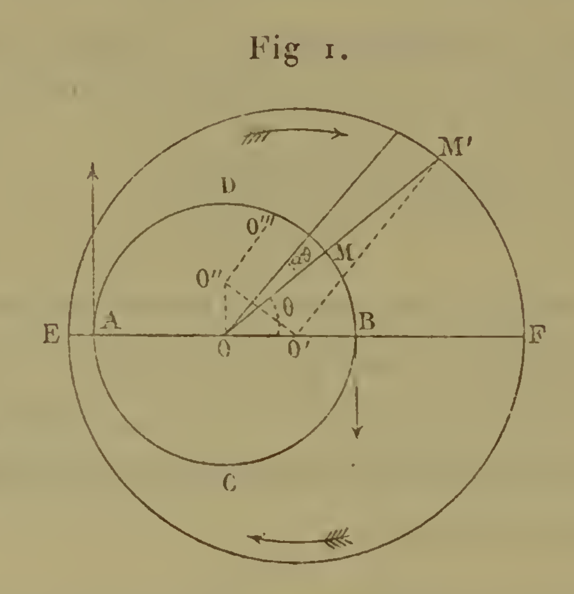
Le calcul donne exactement la même expression pour le moment du frottement sur une tranche de même hauteur h prise dans l'autre cylindre; c'est un résultat qu'on aurait pu d'ailleurs établir *a priori* comme condition de l'uniformité du mouvement.

5. Le problème expérimental est de mesurer le moment M. Pour le faire, j'ai pris comme paroi fixe un cylindre de rayon R_0 et de hauteur finie h, auquel j'ai laissé une certaine mobilité autour de son axe, et que j'ai maintenu en repos en équilibrant le frottement du liquide par la torsion d'un fil ou par des poids dont je dirai plus loin la disposition. Afin de pouvoir considérer sa surface comme découpée dans un cylindre indéfini, je l'ai prolongée par des cylindres de garde, et j'ai donné au cylindre tournant une hauteur supérieure à la hauteur totale des cylindres fixes.

Il est nécessaire d'empêcher, à l'aide de pivots ou de moyens équivalents, les déplacements latéraux du cylindre suspendu, car son équilibre est instable relativement à ce genre de déplacements. Supposons en effet qu'une cause quelconque ait produit une légère excentricité OO′ (*fig.* 1). L'intervalle des deux cylindres étant plus petit dans la

région A que dans la région B, les frottements sont plus grands dans la première que dans la seconde. La composition des frottements exercés sur le cylindre suspendu donne donc, outre le couple qui tend à le faire tourner autour de son axe, une résultante perpendiculaire à la droite OO′ et dirigée dans le même sens que le frottement en A. D'autre part, les pressions sont plus grandes dans la région BCA que dans la région ADB. En effet, sous la seule action de

Fig 1.



l'entraînement produit par le cylindre extérieur, le volume de liquide qui traverserait la section BF serait plus grand que celui qui traverserait pendant le même temps la section AE. Si les cylindres sont indéfinis, le liquide se comprime donc en BCA et se décomprime en ADB, jusqu'à ce que la différence de pression ainsi produite provoque en AE un écoulement de même sens que l'entraînement, et en BF un écoulement de sens contraire, de manière à rétablir l'égalité des débits. Cet effet est fort atténué par les dérivations quand le cylindre suspendu n'a qu'une faible hauteur; aussi le négligerons-nous dans le paragraphe suivant. Dans tous les cas, la résultante des pressions agit dans le même sens que celle des frottements, et, sous l'action de ces deux forces, le cylindre éprouve, s'il n'est pas maintenu, un déplacement OO″ tel qu'elles soient équilibrées par la résultante de son poids et de la

tension du fil. Mais dans cette nouvelle position l'excentricité est devenue $O'O'' > OO'$; il en résultera un nouveau déplacement $O''O'''$, et ainsi de suite.

Le montage du cylindre intérieur doit donc satisfaire à trois conditions difficiles à concilier :

1° Fixité relativement aux déplacements perpendiculaires à son axe;

2° Extrême mobilité autour de cet axe;

3° Concentricité avec le cylindre extérieur.

6. Évaluons par un calcul approximatif l'effet d'une excentricité légère. Supposons d'abord les deux axes parallèles, mais non coïncidants. Soient $a = R_1 - R_0$ l'épaisseur moyenne de la couche liquide, et $ma = OO'$ la distance des deux axes; m est un nombre compris entre 0 et 1. Je me limite au cas où le rapport $\frac{a}{R_0}$ est très petit; sa valeur dans mon appareil est $\frac{1}{58}$ environ. Le mouvement du liquide compris dans l'élément de volume de hauteur h, limité par les deux cylindres, et par deux plans menés par l'axe du cylindre fixe et faisant entre eux l'angle $d\theta$, doit alors être à fort peu près le même que si ce liquide était compris entre deux plans parallèles distants de MM', l'un fixe, l'autre animé de la vitesse ΩR_1. Le frottement qu'il exerce sur l'élément de surface $h R_0\, d\theta$ du cylindre intérieur est donc

$$\varepsilon h R_0\, d\theta\, \frac{\Omega R_1}{MM'},$$

et le moment du frottement total supporté par le cylindre intérieur est

$$M = \varepsilon \Omega h R_0^2 R_1 \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{MM'}.$$

On a d'après la figure

$$\overline{O'M'}^2 = \overline{OM'}^2 + \overline{OO'}^2 - 2\, OM' \times OO' \cos\theta,$$

c'est-à-dire

$$(R_0 + a)^2 = (R_0 + MM')^2 + m^2 a^2 - 2(R_0 + MM') ma \cos\theta,$$

et l'on tire de cette relation, en négligeant les termes de l'ordre de $\left(\frac{a}{R_0}\right)^2$,

$$MM' = a(1 + m\cos\theta).$$

Donc

$$M = \frac{\varepsilon \Omega h R_0^2 R_1}{a} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{1 + m\cos\theta} \ (^1)$$

ou enfin

$$(11) \qquad M = \frac{2\pi\varepsilon\Omega h R_0^2 R_1}{a\sqrt{1 - m^2}}.$$

Si les axes des deux cylindres ne sont pas exactement

---

(1) Calcul de l'intégrale

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{1 + m\cos\theta}.$$

On pose

$$\tan\frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{1+m}{1-m}} \tan\varphi,$$

θ variant de 0 à 2π, φ varie de 0 à π;

$$\cos^2\frac{\theta}{2} = \frac{1}{1 + \tan^2\frac{\theta}{2}} = \frac{(1-m)\cos^2\varphi}{(1-m)\cos^2\varphi + (1+m)\sin^2\varphi},$$

$$d\theta = \sqrt{\frac{1+m}{1-m}} \, \frac{2\cos^2\frac{\theta}{2}\, d\varphi}{\cos^2\varphi} = \frac{2\sqrt{1-m^2}\, d\varphi}{(1-m)\cos^2\varphi + (1+m)\sin^2\varphi},$$

$$\cos\theta = 2\cos^2\frac{\theta}{2} - 1 = \frac{(1-m)\cos^2\varphi - (1+m)\sin^2\varphi}{(1-m)\cos^2\varphi + (1+m)\sin^2\varphi},$$

$$1 + m\cos\theta = \frac{1 - m^2}{(1-m)\cos^2\varphi + (1+m)\sin^2\varphi},$$

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{1 + m\cos\theta} = \int^{\pi} \frac{2\, d\varphi}{\sqrt{1-m^2}} = \frac{2\pi}{\sqrt{1-m^2}}.$$

parallèles, nous décomposerons le cylindre intérieur en tranches infiniment minces perpendiculaires à l'axe du cylindre extérieur. L'excentricité relative m de chaque tranche sera alors fonction de sa distance z à une origine arbitraire, et l'équation (11) sera remplacée par

$$(12) \qquad M = \frac{2\pi\varepsilon\Omega R_0^2 R_1}{a} \int_{z_0}^{z_0+h} \frac{dz}{\sqrt{1-m^2}}.$$

Cette formule nous conduit aux remarques suivantes :

1° L'excentricité n'empêche pas la proportionnalité du moment M à la vitesse de rotation Ω, et au coefficient de viscosité ε.

2° Le moment M est un minimum lorsque m est nul pour toutes les tranches, c'est-à-dire lorsque les cylindres sont exactement conaxiaux.

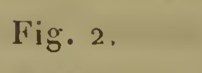
3° En ne tenant pas compte de l'excentricité, on commet sur ε une erreur relative par excès très faible, pourvu qu'on ait approximativement réalisé le centrage. En particulier, si les axes sont parallèles et l'excentricité relative égale à m, l'erreur relative commise sur ε est égale à $\frac{m^2}{2}$.

7. Mon appareil a été construit par M. *Ducretet* et complété par moi dans quelques détails. Ses parties principales sont :

1° *Le socle en fonte* S (*fig.* 2 et 3), qui est carré et a 50^{cm} de côté. Il est porté par quatre vis calantes. Au centre est vissée une crapaudine en bronze C qu'on peut élever plus ou moins, puis immobiliser en serrant un contre-écrou. Elle est percée suivant son axe d'un canal par lequel l'huile arrive constamment du graisseur G. Une arcade A, venue de fonte avec le socle, porte deux coussinets en bronze, dont le serrage est réglé par des vis.

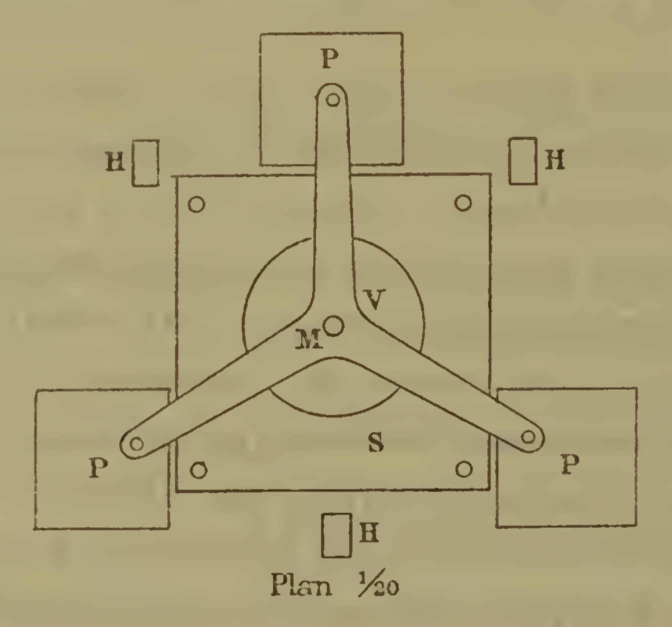
2° *La partie tournante* qui se compose d'un arbre vertical d'acier T supportant un vase cylindrique de laiton V.

Fig. 2.



Elévation 1/10

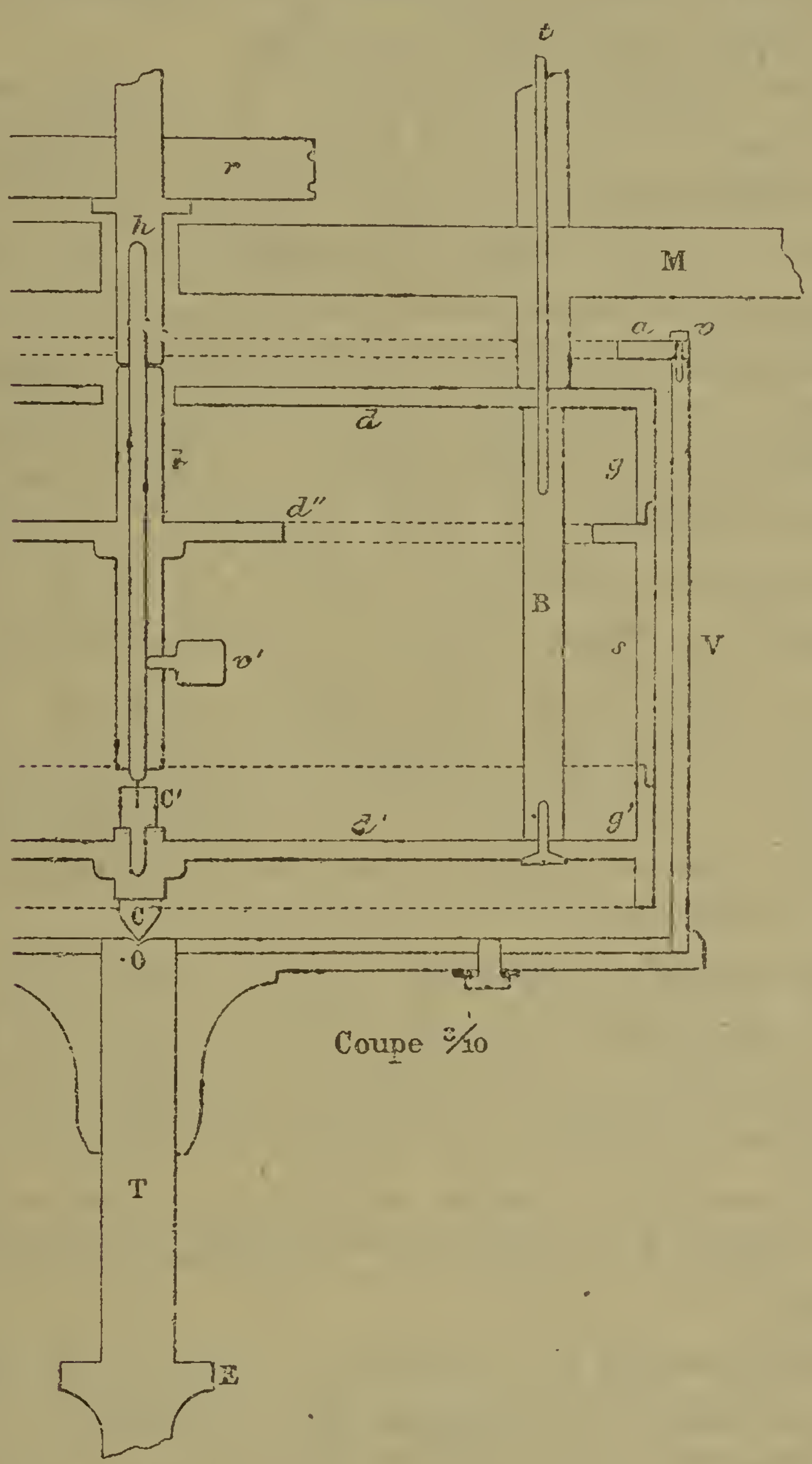
Fig. 3.



Plan 1/20

L'arbre, muni d'une pointe conique et d'un épaulement E (*fig.* 4), est maintenu entre la crapaudine et les coussinets.

Fig. 4.



Il porte, au-dessous de l'arcade, un volant de fonte F et une poulie à gorge P, et au-dessus de l'arcade le vase cylindrique V. Celui-ci, très solidement fixé à l'arbre, a été tourné avec le plus grand soin et terminé sur l'arbre même,

de sorte qu'il tourne aussi rigoureusement que possible autour de son axe de figure. Sur la tranche supérieure de ce vase, on fixe avec trois vis v et un peu de mastic, un anneau plat a formant couvercle, qui empêche la projection du liquide par la force centrifuge.

3° *Les anneaux de garde* g, g' et leurs supports. Chaque anneau est un cylindre de cuivre, soigneusement tourné extérieurement au même diamètre que le cylindre suspendu et soudé (avant le tournage) à un disque de même métal ; le disque d' de l'anneau inférieur est plein pour arrêter la propagation du mouvement imprimé au liquide par le fond du vase tournant ; le disque supérieur d est percé de trois grandes fenêtres. Les deux disques sont solidement réunis par trois entretoises verticales de bronze B, qui se prolongent au-dessus du disque supérieur par trois tiges d'acier filetées t. Celles-ci traversent un trépied en fonte M et sont arrêtées au-dessus par trois écrous e, de sorte que le trépied et les anneaux de garde constituent un système solide. Le trépied repose par trois vis calantes sur des piliers en maçonnerie P, entre lesquels est placé le socle.

4° *Le cylindre suspendu* s. Il est muni d'un disque évidé d'' semblable à celui de l'anneau supérieur. Les entretoises traversent les fenêtres de ce disque, ce qui laisse au cylindre suspendu une mobilité angulaire d'environ 80°. Au centre du disque est fixée une petite tige de laiton l percée d'un trou de 4^{mm} de diamètre conaxial au cylindre.

Il y avait un jeu d'à peu près 1^{mm} entre les bords du cylindre et ceux des anneaux. Pour diminuer encore la propagation du mouvement à l'intérieur, le cylindre et les anneaux s'emboîtaient comme le montre la figure.

4° *Le système de suspension.* — Un trépied en bois (non figuré) de 2^m de hauteur, fixé au sol en HHH, porte un cercle divisé horizontal dont le centre est sur l'axe de

l'appareil tournant. Une pièce centrale tourne sur ce cercle et porte : 1° une alidade; 2° une pince qu'on peut déplacer verticalement au moyen d'une vis de rappel. Dans cette pince est fixé un fil d'acier (corde de piano) dont le diamètre est $0^{mm},4$ et la longueur $1^{m},30$ environ. Il est serré à sa partie inférieure dans une seconde pince qui porte une poulie horizontale en ébonite r et une tige d'acier verticale h de 4^{mm} de diamètre. Cette tige traverse le trou central du cylindre suspendu auquel elle est fixée par une vis de pression v'. La partie inférieure de cette tige est réduite à $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre; elle tourne un peu librement dans un trou pratiqué dans une pièce d'acier c' placée au centre de l'anneau de garde inférieur. La pointe de la tige n'appuie pas sur le fond du trou. Le fil, immédiatement au-dessus de la pince inférieure, traverse un tube de verre n de 1^{cm} de longueur et d'un diamètre à peine supérieur au sien fixé au trépied de fonte. Ces dispositions ont pour but d'empêcher les déplacements latéraux du cylindre suspendu.

La poulie d'ébonite est munie d'une aiguille (non figurée) qui se déplace devant un arc gradué. Quand le moment du frottement est faible, on l'équilibre par la torsion du fil de suspension, qu'on mesure sur le cercle divisé supérieur. Quand il est plus fort, on emploie la disposition suivante.

5° *Les poulies* de machines d'Atwood. Il y en a deux; elles sont disposées comme dans l'appareil de Joule; les fils, fixés et enroulés sur la poulie d'ébonite, passent sur les poulies d'Atwood et portent de petits plateaux où l'on met des poids; les deux fils tendent à faire tourner le cylindre suspendu dans le même sens, qui est inverse de celui du mouvement du liquide; on répartit à peu près également les poids entre les deux plateaux pour éviter les pressions latérales sur l'axe de suspension.

6° *Le moteur* est une machine magnéto-électrique

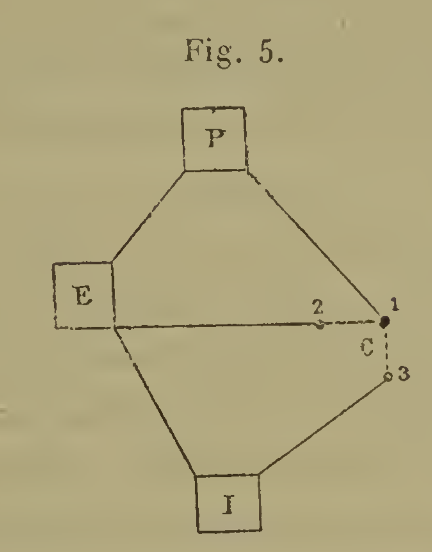
Gramme-Bréguet, actionnée par des accumulateurs Gadot. Des poulies de transmission supplémentaires permettaient de donner au cylindre tournant une vitesse angulaire bien inférieure à celle du moteur. On faisait varier cette dernière en modifiant le nombre des accumulateurs ou la résistance du circuit.

7° *L'enregistreur Marey* sur lequel s'inscrivent électriquement les tours. A cet effet, la poulie de l'appareil tournant est munie de deux plaques demi-circulaires, l'une de cuivre, l'autre d'ébonite. La première communique d'une manière permanente avec la masse métallique de l'appareil et par conséquent avec une borne vissée dans l'arcade. Elle se trouve de plus en contact pendant la moitié de chaque tour avec un ressort, isolé électriquement de l'appareil et communiquant avec une autre borne. Un circuit qui comprend une pile au bichromate et les bobines de l'enregistreur aboutit à ces deux bornes. De cette façon, chaque tour s'inscrit par deux crochets de sens contraires et de longueurs à peu près égales. Comme on ne peut pas compter sur une régularité parfaite du mouvement de l'enregistreur, on inscrit les tours pendant un intervalle de temps (ordinairement une minute) donné par un chronomètre de Bréguet. Cet instrument bat la demi-seconde. Cinq secondes avant le commencement de l'inscription, on commence à compter en mesure avec lui *un, deux,* etc., et, en disant *dix,* on tourne brusquement le commutateur qui met l'appareil tournant dans le même circuit que l'enregistreur qu'on a mis en mouvement depuis environ 15 secondes. On opère de même pour terminer l'inscription. Pour évaluer la fraction de tour du commencement et celle de la fin, on trace un crochet supplémentaire, en disposant les commu-nications électriques conformément au schéma ci-dessous.

Avant l'expérience, la communication est établie entre les bornes 1 et 2 (*fig.* 5); pour commencer l'inscription,

on l'établit entre 1 et 3; pendant le mouvement même du commutateur, toute communication se trouve supprimée

Fig. 5.

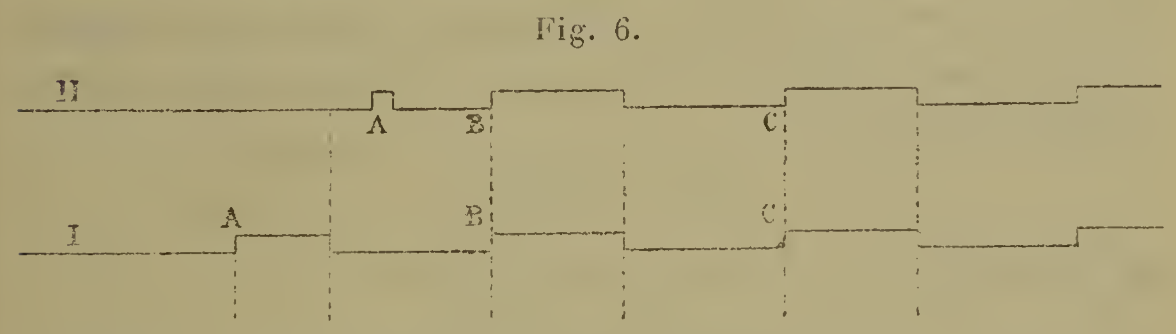


P, pile. — E, enregistreur. — I, interrupteur placé sur l'appareil tournant. — C, commutateur.

pendant un instant. Il résulte de ces dispositions l'un des deux tracés ci-joints (*fig.* 6).

Le premier I représente une expérience commencée pendant que le ressort de l'interrupteur était sur la plaque d'ébonite; l'autre II, une dans laquelle il était sur le cuivre. Dans les deux cas, l'inscription commence au point précis A où la ligne cesse d'être droite. La fin donne lieu à des observations semblables. La fraction de tour s'évalue

Fig. 6.



Avant l'inscription. Ébon. Cuivre. Ébonite. Cuivre. Ébonite. Cuivre.

en prenant le rapport de la longueur AB qui la représente à celle BC qui représente un tour entier.

8. Je vais donner maintenant quelques détails sur le montage de l'appareil et sur la mesure de ses dimensions.

Le trépied de bois étant en place et le cercle divisé établi horizontalement, j'ai fixé dans la pince supérieure un fil à plomb; puis, j'ai disposé le socle et la partie tournante de façon que l'axe de rotation fût vertical et que le fil à plomb tombât juste au centre du fond du vase, lequel était marqué par le trou conique O sur lequel la pièce avait été tournée. La verticalité de l'axe se réglait par la méthode connue, à l'aide d'un niveau à bulle d'air.

Pour mesurer le diamètre du vase, j'ai mis au-dessus de lui un cathétomètre, la colonne horizontale, la lunette verticale visant le centre du fond; puis, faisant glisser le chariot le long de la colonne, j'ai visé successivement les deux bords supérieurs intérieurs aux extrémités d'un même diamètre. Six mesures effectuées sur des diamètres différents m'ont donné comme valeur moyenne du rayon

$$R_1 = 14^{cm},6395,$$

et comme valeurs extrêmes du diamètre

$$29^{cm},285 \quad \text{et} \quad 29^{cm},271.$$

Pour mesurer le diamètre du cylindre suspendu, je l'ai placé sur des cales, de façon que son axe fût horizontal, et je me suis servi du même cathétomètre remis dans sa position ordinaire. Huit mesures m'ont donné comme valeur moyenne du rayon

$$R_0 = 14^{cm},3930,$$

et comme valeurs extrêmes du diamètre

$$28^{cm},797 \quad \text{et} \quad 28^{cm},782.$$

Par conséquent, si les deux cylindres avaient été parfaitement circulaires et concentriques, l'épaisseur de la couche liquide eût été égale à

$$R_1 - R_0 = 0^{cm},2465.$$

Enfin, j'ai obtenu pour la hauteur du cylindre suspendu

$$h = 7^{cm},9053$$

comme moyenne de trois mesures, et pour le diamètre utile de la poulie d'ébonite

$$7^{cm},6825$$

comme moyenne de deux mesures.

J'ai ensuite assemblé les anneaux de garde, le cylindre suspendu, l'anneau couvercle et le trépied de fonte, et j'ai mis le tout en place. Pour centrer les deux cylindres l'un dans l'autre, j'ai employé les moyens suivants :

L'anneau de garde inférieur était muni d'une pièce centrale, terminée, en dessous, par une pointe c, et creusée, en dessus, du trou qui devait recevoir le pivot du cylindre suspendu. Les vis calantes du trépied étaient d'abord assez relevées pour que le système reposât par cette pointe sur le fond du trou central O du vase tournant; puis on les abaissait, de manière à placer horizontalement le disque de l'anneau de garde supérieur en soulevant à peine le système. Les anneaux de garde et le logement du pivot devaient ainsi se trouver centrés.

On fixait alors le fil d'acier dans ses pinces, après y avoir enfilé le petit tube de verre n; et, laissant ce fil un peu lâche, on introduisait la tige d'acier h dans le trou central du cylindre suspendu, en enfonçant le pivot jusqu'au fond de son logement; on serrait la vis de pression v'; puis, avec la vis de rappel du cercle supérieur, on tendait le fil et l'on soulevait le cylindre suspendu, de manière à lui donner une mobilité parfaite. On fixait enfin avec de la cire fondue le petit tube de verre n dans la position que le fil lui avait imposée.

Ces dispositions ne m'ont pas donné un bon centrage : c'est ce que prouve la valeur trop forte obtenue pour le coefficient de frottement (12).

Mais je crois qu'on pourrait réaliser un centrage excellent en s'appuyant sur la remarque faite plus haut (6) qu'au centrage parfait correspond un frottement minimum. J'ai eu soin de constater expérimentalement l'existence d'un tel minimum. Mais, comme l'application pratique de ce procédé de réglage exigeait des modifications assez importantes dans l'appareil, et que d'ailleurs le défaut de centrage ne pouvait influer que sur les valeurs des constantes, et non sur l'allure générale des phénomènes mis en lumière par mes expériences, je n'ai pas cru nécessaire d'en entreprendre de nouvelles.

9. La mobilité du cylindre suspendu était assez grande pour qu'il ne prît une position d'équilibre qu'après un assez grand nombre d'oscillations; et comme chaque oscillation simple durait environ vingt secondes, on n'attendait pas que l'aiguille fût arrivée au repos. On notait trois élongations successives α, β, γ sur le cadran inférieur, et l'on admettait comme position d'équilibre $\frac{\alpha+2\beta+\gamma}{4}$.

Comme il eût été trop long d'amener cette position à coïncider avec le zéro du cadran inférieur, on comparait par des expériences préliminaires les écarts observés sur ce cadran avec les torsions (mesurées sur le cercle supérieur) qu'il fallait donner au fil, ou avec les poids qu'il fallait mettre dans les plateaux pour produire ces écarts. On a trouvé ainsi qu'une rotation de 50° de l'alidade déplaçait la position d'équilibre de l'aiguille de $38^{\text{div}},5$ du cadran inférieur. Donc, dans les expériences faites sur le fil seul, il faut multiplier par $\frac{50}{38,5} = 1,3$ les écarts observés sur le cadran inférieur pour obtenir la correction additive ou soustractive qu'on doit faire subir à l'angle de torsion lu sur le cercle divisé.

On a trouvé aussi qu'un poids de $0^{\text{gr}},6$ déplaçait l'aiguille de 30 divisions; on en a conclu que pour traduire

en grammes les écarts observés sur le cadran inférieur, il fallait multiplier les lectures par 0,02.

Enfin, pour pouvoir comparer les expériences faites avec le fil seul avec celles où l'on a employé des poids, on a mesuré la torsion équilibrée par un poids de 1gr. On a trouvé dans trois expériences les résultats suivants :

Torsion T.	Poids P.	Rapport $\frac{P}{T}$.	Température.
259°,2	4gr	0,01543	16°,1
647,1	10	0,01545	16,3
1451,2	22	0,01516	16,3

Dans cette dernière expérience, la limite d'élasticité paraît avoir été dépassée, ce qu'indique non seulement la valeur plus faible du rapport $\frac{P}{N}$, mais encore un déplacement permanent de 3°,7 observé pour la position d'équilibre. Il est donc bon de ne pas dépasser deux ou trois circonférences de torsion, si l'on veut pouvoir compter sur la loi de Coulomb, que confirment d'ailleurs très bien les deux premières expériences. Nous adopterons pour la valeur du rapport $\frac{P}{T}$ la moyenne des nombres qu'elles donnent, soit

$$\frac{P}{T} = 0,01544.$$

10. Voici les nombres fournis par 36 expériences faites sur l'eau distillée. La température était donnée par un thermomètre plongé dans le cylindre intérieur. Les 15 premières ont été faites avec le fil de torsion, les 21 autres avec des poids. Le Tableau suivant renferme, pour chaque expérience, le numéro d'ordre; le nombre de tours par minute du cylindre tournant N; l'angle de torsion T; le poids $P = T \times 0,01544$ équivalent à cette torsion, le rapport $\frac{P}{N}$ et la température de l'eau t (novembre 1888).

Nos.	N.	T.	P	$\frac{P}{N}$.	t.
		o	gr		o
1	11,91	162,3	2,506	0,2104	16,7
2	12,04	166,9	2,577	0,2140	16,7
3	19,14	263,0	4,061	0,2121	16,7
4	19,64	273,4	4,221	0,2149	16,7
5	29,48	405,5	6,261	0,2123	16,7
6	28,84	401,8	6,204	0,2151	16,7
7	36,19	552,5	8,840	0,2443	12,8
8	35,84	544,0	8,399	0,2344	13,0
9	51,88	787,4	12,16	0,2344	13,1
10	52,38	792,2	12,23	0,2335	13,3
11	54,85	805,2	12,43	0,2266	14,7
12	59,53	1207,3	18,64	0,3132	14,7
13	58,80	1125,9	17,38	0,2956	14,7
14	61,75	1427,9	22,05	0,3570	14,9
15	60,66	1382,4	21,34	0,3519	15,0
16	10,27	......	2,26	0,2201	16,5
17	8,71	......	1,84	0,2113	16,5
18	22,86	......	4,93	0,2157	16,6
19	23,08	......	4,99	0,2133	16,7
20	94,75	......	57,16	0,6033	16,9
21	94,63	......	56,94	0,6018	17,1
22	127,05	......	100,36	0,7899	16,8
23	127,27	......	100,80	0,7920	16,9
24	44,02	......	9,68	0,2199	16,0
25	50,76	......	11,14	0,2194	16,1
26	54,07	......	11,90	0,2201	16,2
27	55,69	......	12,06	0,2166	16,3
28	59,26	......	20,23	0,3413	16,7
29	59,16	......	20,25	0,3423	16,8
30	72,73	......	34,25	0,4709	16,8
31	71,56	......	33,67	0,4704	16,9
32	359,75	......	620,0	1,723	17,4
33	358,4	......	619,7	1,729	17,6
34	431,8	......	854,9	1,980	16,6
35	435,9	......	866,6	1,988	16,9
36	453,3	......	956,3	2,110	16,9

11. Nous avons tiré (4) des équations de *Navier* la formule

$$M = \frac{4\pi\Omega R_1^2 R_0^2 h\varepsilon}{R_1^2 - R_0^2}.$$

On a

$$\Omega = \frac{2N\pi}{60},$$

et, en appelant r le rayon de la poulie d'ébonite où s'enroulent les fils porteurs des poids,

$$M = Pgr \qquad (g = 980^{\text{cm}}, 88 \text{ par seconde}).$$

On déduit de là

$$(13) \qquad \frac{P}{N} = \frac{2\pi^2 R_1^2 R_0^2 h\varepsilon}{15(R_1^2 - R_0^2)gr} = \text{const.}$$

Or les Tableaux ci-dessus montrent que ce rapport $\frac{P}{N}$ a conservé une valeur à peu près constante et comprise entre 0,21 et 0,25 dans les 19 expériences où N est resté inférieur à 56. Dans les 17 autres, le même rapport croît rapidement avec la vitesse; pour $N = 58,8$, on a déjà $\frac{P}{N} = 0,29$, et l'on arrive à $\frac{P}{N} = 2,11$, quand $N = 453$.

On voudra bien remarquer que les deux groupes sont enchevêtrés dans les Tableaux ci-dessus, où j'ai conservé l'ordre dans lequel les expériences se sont succédé; on ne peut donc pas attribuer la discontinuité des résultats à un dérangement survenu dans l'appareil.

Nous allons montrer que les écarts entre les valeurs du rapport $\frac{P}{N}$ dans les 19 expériences du premier groupe sont dus, pour leur plus grande partie, aux variations de la température qui modifient: 1° le coefficient de frottement intérieur de l'eau; 2° les dimensions de l'appareil; 3° le coefficient de torsion du fil. Nous ne tiendrons pas compte de ce dernier effet, qui, d'ailleurs, n'intervient pas quand on se sert des poids. Mais nous calculerons les deux pre-

miers en admettant provisoirement la légitimité de la formule (13), et nous ramènerons ainsi toutes les expériences à la température $\theta = 16^\circ,7$, qui s'est présentée le plus souvent.

D'après les expériences de *Poiseuille,* on a

$$\varepsilon_t = \frac{\varepsilon_0}{1 + at + bt^2},$$

avec

$$a = 0,0336793,$$
$$b = 0,0002209936.$$

D'autre part, l'expression (13) de $\frac{P}{N}$ renferme le facteur

$$\frac{R_1^2 R_0^2 h}{R_1^2 - R_0^2},$$

qui est du troisième degré et ne contient que des dimensions d'objets en laiton; $\frac{P}{N}$ est donc proportionnel au cube du binôme de dilatation du laiton. En prenant

$$\lambda = 0,0000188$$

et remarquant que les écarts de température à corriger sont inférieurs à 4°, on reconnaît que la correction de dilatation n'atteindrait pas 0,00022 en valeur relative; elle est donc inutile, eu égard au degré de précision des expériences. *A fortiori* doit-on négliger la dilatation de la poulie d'ébonite. Tout se réduit donc à la correction du frottement intérieur et l'on a

$$(14) \qquad \left(\frac{P}{N}\right)_0 = \left(\frac{P}{N}\right)_t \frac{1 + at + bt^2}{1 + a\theta + b\theta^2}.$$

Dans le Tableau suivant, j'ai inscrit par ordre de vitesse croissante les expériences du premier groupe; j'y ai joint les quatre premières du deuxième groupe, pour montrer

que la correction de température n'atténue pas la discontinuité.

Premier groupe.

Nos.	N.	t.	$\left(\frac{P}{N}\right)_t$.	$\left(\frac{P}{N}\right)_\theta$.
17.........	8,71	16,5	0,2113	0,2102
16.........	10,27	16,5	2201	2190
1.........	11,91	16,7	2104	2104
2.........	12,04	16,7	2140	2140
3.........	19,14	16,7	2121	2121
4.........	19,64	16,7	2149	2149
18.........	22,86	16,6	2157	2151
19.........	23,08	16,7	2133	2133
6.........	28,84	16,7	2151	2151
5.........	29,48	16,7	2123	2123
8.........	35,84	13,0	2344	2129
7.........	36,19	12,8	2443	2206
24.........	44,02	16,0	2199	2160
25.........	50,76	16,1	2194	2160
9.........	51,88	13,1	2344	2134
10.........	52,38	13,3	2335	2138
26.........	54,07	16,2	2201	2173
11.........	54,85	14,7	2266	2153
27.........	55,69	16,3	0,2166	0,2144

Deuxième groupe.

Nos.	N.	t.	$\left(\frac{P}{N}\right)_t$.	$\left(\frac{P}{N}\right)_\theta$.
13.........	58,80	14,7	0,2956	0,2809
29.........	59,16	16,8	3423	3431
28.........	59,26	16,7	3413	3413
12.........	59,53	14,7	0,3132	0,2975

Je n'ai pas poussé plus loin les corrections de température pour le deuxième groupe, rien ne m'autorisant à lui appliquer la formule (14).

Les conclusions à tirer du Tableau ci-dessus sont évidentes :

1° Le rapport $\frac{P}{N}$ est constant dans toutes les expériences

du premier groupe; sa valeur moyenne est

$$0,21506$$

et les écarts entre les valeurs particulières et cette valeur moyenne, tous inférieurs à 0,026 en valeur relative, présentent les caractères d'erreurs accidentelles.

2° Entre $55^{\text{tours}},0$ et $58^{\text{tours}},8$ par minute, le rapport $\frac{P}{N}$ augmente dans la proportion de 0,21 à 0,28, c'est-à-dire de 3 à 4.

12. Les expériences du premier groupe semblent donc jusqu'ici conformes aux équations de Navier. Pour compléter la vérification, j'ai calculé le coefficient de frottement intérieur ε de l'eau à $16°,7$, en remplaçant, dans la formule (13), $\frac{P}{N}$ par la valeur moyenne que nous venons de trouver. J'ai obtenu ainsi la valeur

$$\varepsilon = 0,01255,$$

au lieu que les expériences de *Poiseuille*, qui méritent toute confiance, donnent, pour la même température,

$$\varepsilon = 0,01096.$$

La valeur que j'ai trouvée est donc trop forte d'environ 15 pour 100. Ce résultat me paraît dû aux imperfections de l'appareil, c'est-à-dire :

1° A l'insuffisance des anneaux de garde pour empêcher le frottement de l'eau sur la tranche et sur l'intérieur du cylindre suspendu. Pour expliquer l'erreur par cette seule cause, il faudrait admettre que ce frottement est égal à celui qui s'exerce sur une zone de la surface externe de ce cylindre d'une hauteur égale à $1^{\text{cm}},15$;

2° A un défaut de centrage. Pour expliquer l'erreur par cette deuxième cause seule, il faudrait admettre que les axes des deux cylindres supposés parallèles étaient distants de $0^{\text{cm}},13$ (6).

Ce qui démontre que c'est bien à l'appareil, et probablement surtout au défaut de centrage, qu'il faut attribuer l'erreur, c'est qu'elle a pris des valeurs notablement différentes dans trois séries d'expériences avant chacune desquelles l'appareil avait été monté à nouveau. C'est ce qu'on voit dans le Tableau suivant, où ε représente le coefficient trouvé, et ε_p celui qu'on déduit des expériences de *Poiseuille*.

Dates.	t.	ε.	ε_p.	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}$.
Juillet 1888....	19,1	0,01134	0,01008	1,125
Novembre 1888.	16,7	0,01255	0,01096	1,145
Janvier 1889....	12,0	0,01523	0,01239	1,229

Dans les deux premières séries, l'appareil avait été centré avec soin, et, dans la troisième, décentré à dessein.

13. Examinons maintenant le groupe des 17 expériences dans lesquelles le rapport $\frac{P}{N}$ s'est montré variable. J'en reproduis ici les résultats rangés par ordre de vitesse croissante et j'y joins, en les distinguant par des lettres au lieu de numéros, ceux de 8 expériences faites quelques jours avant les autres et qui méritent un peu moins de confiance. Je ne fais pas de correction pour la température [1].

Nos.	t.	N.	$\frac{P}{N}$.	Calculé.
R.........	17,7	56,08	0,3067	»
13.........	14,7	58,80	2957	»
29.........	16,8	59,16	3423	»
28.........	16,7	59,26	3413	»
12.........	14,7	59,53	3132	»
15.........	15,0	60,66	3519	»
14.........	14,9	61,75	3570	»

(1) Cette correction paraît avoir beaucoup moins d'importance dans le second régime que dans le premier (25).

Nos	t.	N.	$\frac{P}{N}$.	Calculé.
31.........	16,9	71,56	4704	»
30.........	16,8	72,73	4709	»
P..........	17,5	93,38	5901	»
21.........	17,1	94,63	6018	»
20.........	16,9	94,75	6033	»
N..........	17,3	107,9	6883	»
22.........	16,8	127,05	7899	0,8194
23.........	16,9	127,27	7920	0,8202
G..........	15,9	160,14	9435	0,9479
F..........	15,8	160,64	0,9518	0,9498
H..........	16,1	249,7	1,327	1,296
I..........	16,2	249,9	1,325	1,296
K..........	16,9	312,6	1,559	1,540
33.........	17,6	358,4	1,729	1,686
32.........	17,4	359,75	1,723	1,691
34.........	16,6	431,8	1,980	2,003
35.........	16,9	435,9	1,988	2,019
36.........	16,9	453,3	2,110	2,086

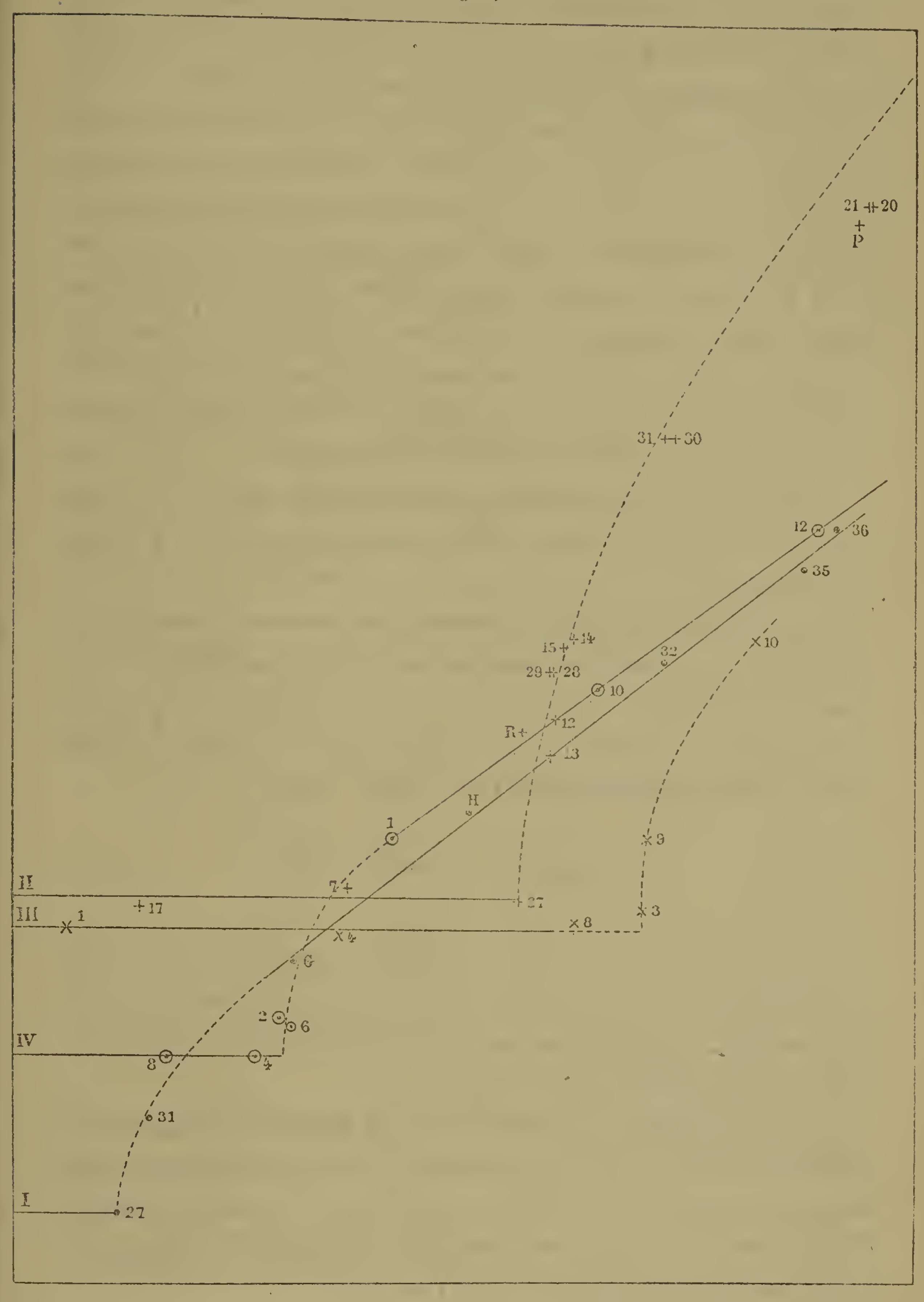
14. La ligne I (*fig.* 7) représente l'ensemble de toutes ces expériences ; la ligne II reproduit à une échelle quintuple la région où se manifeste la discontinuité.

Les dix-neuf expériences du premier groupe se serrent étroitement autour de la droite horizontale :

$$\frac{P}{N} = 0,2151 ;$$

aussi n'ai-je figuré que les deux (17 et 7) qui s'en écartent le plus, et la dernière (27) qui, conjointement avec la première (R) du second groupe, marque d'une manière très précise l'abscisse de la discontinuité. Pour mettre celle-ci hors de doute, j'ai, on le voit, multiplié les expériences. Elles sont difficiles dans cette région. L'aiguille, au lieu d'osciller tranquillement autour d'une position d'équilibre, comme elle le fait pour les vitesses inférieures à 56 tours par minute, éprouve, sans cause apparente, des déplacements brusques qui la font sortir de l'arc di-

Fig. 7.



	I.	II.	III.	IV.	
Abscisses........	0,2 N	N	30 q	8 q	
Ordonnées.......	$40 \frac{P}{N}$	$200 \frac{P}{N}$	$3000\, \varepsilon_{10}$	$2000\, \varepsilon$	} *mm*

visé, et, pour la ramener aux environs du zéro, il faut souvent modifier de 2^{gr} ou 3^{gr} la charge des plateaux, qui est alors seulement d'une quinzaine de grammes.

En recommençant bien des fois, on réussit enfin à voir l'aiguille à peu près fixe pendant la minute nécessaire à l'inscription des tours. Les points ainsi obtenus sont disposés assez irrégulièrement. En même temps on observe dans l'eau qui remplit l'appareil des espèces de palpitations, bien remarquables surtout quand la vitesse est d'environ 100 tours. Le niveau de l'eau dans le cylindre intérieur fait alors, par seconde, à peu près deux oscillations complètes de 2^{mm} ou 3^{mm} de hauteur.

Toutes ces perturbations disparaissent quand on augmente encore la vitesse. On ne les observe plus à partir de 127 tours.

Au delà de cette limite, les expériences sont aussi faciles que celles du premier groupe, et les points figuratifs se resserrent autour d'une droite inclinée dont l'équation formée par la méthode d'interpolation de Cauchy, à l'aide des douze expériences de cette région, est

$$\frac{P}{N} = 0,3260 + 0,0038832.\,N.$$

Cette formule doit être considérée comme relative à la température de $16°,7$, moyenne de celles des expériences. Les nombres qu'elle donne sont inscrits dans la dernière colonne du Tableau ci-dessus.

15. En résumé : 1° entre 0 et 56 tours par minute, le frottement sur le cylindre intérieur est proportionnel à la vitesse angulaire du cylindre extérieur, conformément à l'équation (10), qui est pour le cas actuel l'intégrale la plus simple des équations de *Navier* ;

2° Entre 56 et 127 tours, il augmente très rapidement, et il y a des perturbations ;

3° De 127 à 453 tours, limite des expériences, il croît

régulièrement suivant une fonction du second degré de la vitesse.

16. Puisqu'on a observé la double réfraction dans les huiles animées d'un mouvement très rapide, il m'a paru probable que ces liquides devaient suivre les lois simples exprimées par la formule (10) jusqu'à une limite de vitesse bien plus reculée que pour l'eau. Pour le vérifier, j'ai opéré, en décembre 1888, sur de l'huile de colza dont la viscosité était environ 108 fois plus grande que celle de l'eau. J'ai dû alors remplacer la poulie d'ébonite par un levier en bois de 90^{cm} de long, relié solidement au cylindre suspendu par des tirants en laiton. Mais je n'ai pas dépassé 125 tours par minute, arrêté par l'insuffisance de mon moteur et par les projections de l'huile qui contournait l'anneau couvercle. Jusqu'à cette limite, j'ai trouvé une proportionnalité exacte entre le frottement et la vitesse, ce que montre le Tableau suivant (décembre 1888) :

Nos.	N.	P.	$\frac{P}{N}$.	t.	$\left(\frac{P}{N}\right)_{15}$.
				o	
1.......	16,90	38,31	2,267	11,8	2,009
2.......	26,04	52,00	1,997	15,2	2,013
3.......	49,97	98,86	1,976	15,3	2,003
4.......	84,49	160,86	1,904	16,2	2,001
5.......	100,77	188,58	1,871	16,8	2,016
6.......	122,00	217,62	1,784	17,8	2,009
7.......	124,05	226,58	1,826	17,3	2,011

Les nombres de la dernière colonne ont été obtenus en corrigeant l'influence de la température par la formule linéaire

$$\left(\frac{P}{N}\right)_{15} = \frac{P}{N} + 0,805(t - 15),$$

dont le coefficient a été déterminé en combinant les expériences 1 et 6.

17. La loi du frottement de l'air, étudiée en juillet 1888

dans le même appareil et avec l'emploi exclusif du fil de torsion, présente, comme celle de l'eau, une discontinuité; mais celle-ci ne se manifeste que vers 750 tours.

Nos.	N.	T.	t.	$\frac{T}{N}$.	$\left(\frac{T}{N}\right)_{20}$.
1......	27,0	7°,65	18,7	0,2832	0,2890
2......	64,3	18,69	18,0	2855	2942
3......	106,8	30,75	18,1	2830	2913
4......	151,0	43,59	18,3	2838	2912
5......	218,6	63,07	18,3	2836	2910
6......	283,3	83,53	20,5	2948	2926
7......	330,5	99,04	20,3	2997	
8......	510,3	156,5	20,0	3067	
9......	758,4	240,7	19,9	3174	
10......	797,2	264	20,2	3312	
11......	941	424	20,0	4511	
12......	1057	609	19,7	5762	
13......	1178	799	19,4	6787	
14......	1317	992	19,3	7532	

Au-dessous de 300 tours, le rapport $\frac{T}{N}$, corrigé de l'influence de la température par la formule empirique

$$\left(\frac{T}{N}\right)_{20} = \frac{T}{N} - 0,00437(t - 20),$$

reste constant, à 0,01 près de sa valeur moyenne, 0,2915.

Entre 300 et 800 tours, il augmente lentement d'environ 0,1 de sa valeur; mais à partir de 800 tours, son augmentation devient très rapide et la disposition des points représentatifs des expériences suivantes reproduit celle de la région troublée pour l'eau. Je n'ai pas réalisé d'assez grandes vitesses pour retrouver la seconde région régulière, qui, d'après le graphique, paraît devoir commencer peu au delà de 1300 tours.

18. Mes expériences sur l'air m'ont permis de déter-

miner le coefficient de frottement intérieur de ce gaz ([1]), sur lequel on ne possédait encore que des données assez discordantes. Voici, en effet, les nombres donnés par divers physiciens :

Dates.	Auteurs.	Méthodes.	t.	ε.
1866.	J.-C. Maxwell ([2])	Disque oscillant.	18°	0,000200
1871.	O.-E. Meyer ([3])	Id.	18	200
1873.	O.-E. Meyer et Springmühl ([4]).	Écoulement.	18	190
1875.	Kundt et Warburg ([5])	Disque oscillant.	15	189
1879.	L. Meyer et Schumann ([6])	Écoulement.	20	198
1884.	O. Schumann ([7])	Disque oscillant.	20	178

Pour éviter les erreurs provenant de l'appareil, après avoir terminé mes expériences sur l'air, j'ai rempli le cylindre d'eau distillée, sans rien modifier au montage, et deux expériences m'ont donné :

N.	T.	$\frac{T}{N}$.	t.	Valeur moyenne.
25,5	428,4	16,80	19°,1	$\frac{T}{N} = 16,77$
25,5	427,4	16,74	19,1	

A 19°,1, le coefficient de viscosité de l'eau est 0,01032, d'après les expériences de *Poiseuille*. D'autre part, les cinq premières expériences sur l'air donnent comme valeur moyenne

$$\frac{T}{N} = 0,2915 \quad \text{à} \quad 20°.$$

Le coefficient de frottement intérieur de l'air à cette

([1]) *Comptes rendus* du 6 août 1888.
([2]) *Phil. Transact.*
([3]) *Pogg. Ann.*, t. CXLIII.
([4]) *Pogg. Ann.*, t. CXLVIII.
([5]) *Pogg. Ann.*, t. CLV.
([6]) *Wied. Ann.*, t. VII, p. 503.
([7]) *Wied. Ann.*, t. XXIII, p. 374.

température est donc

$$\varepsilon = 0,01032 \times \frac{0,2915}{16,77} = 0,0001794,$$

résultat très voisin de celui de M. *O. Schumann*.

Je crois pouvoir répondre des trois premiers chiffres significatifs ; mais j'ai opéré sur l'air non purifié, sans m'appliquer à réaliser toute la perfection dont est susceptible cette méthode nouvelle pour la mesure du frottement intérieur dans les gaz.

Nous ne tirerons pas immédiatement de conclusion générale des faits observés avec l'appareil à cylindre. Car nous allons les retrouver, avec un parallélisme parfait, dans les phénomènes d'écoulement, qui nous seront plus commodes pour approfondir et généraliser leur étude, mais dont, en fait, je n'ai bien compris la signification qu'après avoir été éclairé par les expériences rapportées dans ce premier Chapitre.

CHAPITRE II.

EXPÉRIENCES AVEC LES TUBES.

19. Soit un tube cylindrique à base circulaire, de rayon R et de longueur indéfinie, traversé par un courant permanent de liquide. En supposant : 1° que les vitesses sont parallèles à l'axe du tube ; 2° qu'elles sont nulles au contact de la paroi, on obtient, par l'intégration des équations de Navier, la formule [1]

$$(1) \qquad q = \frac{\pi R^4 C}{8 l \varepsilon},$$

dans laquelle q est le débit, c'est-à-dire le volume du liquide qui traverse pendant l'unité de temps chaque section droite du tube ; C est la différence de charge exprimée en

---

[1] *Voir* ma Notice, p. 29-205.

unités de poids par unité de surface, entre deux sections droites dont la distance est l; ε est le coefficient de viscosité.

L'application de cette formule à un tube de longueur finie exige quelque précaution. Il serait généralement incorrect de mettre à la place de C la différence de charge C_1 qu'on mesure entre les deux réservoirs réunis par le tube, et à la place de l la longueur totale l_1 de celui-ci. En effet, 1° le parallélisme des vitesses n'est probablement pas réalisé au voisinage immédiat des extrémités; 2° l'acquisition de la force vive et les frottements subis par le liquide, avant son entrée dans le tube, produisent une perte de charge, que nous étudierons en détail dans le Chapitre III. Mais on peut penser qu'entre deux sections suffisamment éloignées des extrémités, le mouvement est le même que dans un tube indéfini. Soient $l_1 - \lambda$ la distance de ces deux sections; $C_1 - \gamma$ la différence de charge entre elles; nous écrirons la formule (1) sous la forme

$$q = \frac{\pi R^4}{8\varepsilon} \frac{C_1 - \gamma}{l_1 - \lambda}.$$

Quand l'écoulement est très lent et la longueur du tube très grande par rapport à son rayon, γ peut être négligé devant C_1 et λ devant l_1; c'est ce qui s'est présenté dans la première série des expériences de *Poiseuille*. Mais comme je voulais opérer dans des conditions plus variées, j'ai pris le parti d'éliminer γ et λ par une disposition expérimentale, qui m'a été suggérée par les expériences de *Wertheim* sur les tuyaux sonores.

20. Prenons deux tubes de même rayon et de longueurs différentes l_1 et l_2, embouchés de la même manière. Faisons-y couler le même liquide en donnant aux différences de charge C_1 et C_2 des valeurs telles que le débit q des deux tubes soit le même. Retranchons par la pensée, des deux tubes, des longueurs λ égales entre elles et suffi-

santes pour que dans les régions moyennes restantes le mouvement soit le même que dans un tube indéfini. Les corrections γ qu'il faudra retrancher de C_1 et de C_2 pour obtenir les différences de charge entre les sections qui limitent les régions moyennes seront égales entre elles; car elles ne peuvent évidemment dépendre que de R, ε, ρ, q et λ (ρ = densité du liquide), toutes choses qui sont ici égales pour les deux tubes. Nous aurons donc à la fois

$$q = \frac{\pi R^4}{8\varepsilon} \frac{C_1 - \gamma}{l_1 - \lambda} = \frac{\pi R^4}{8\varepsilon} \frac{C_2 - \gamma}{l_2 - \lambda},$$

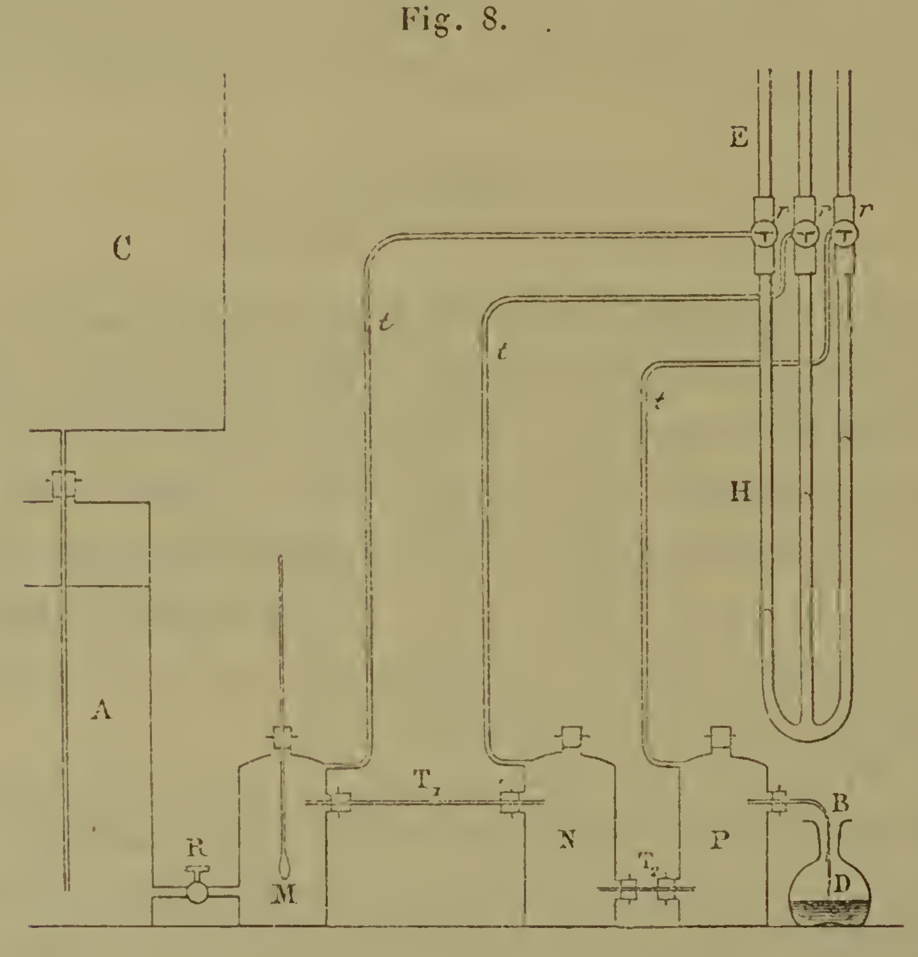
d'où nous tirons

$$(2) \qquad q = \frac{\pi R^4}{8\varepsilon} \frac{C_1 - C_2}{l_1 - l_2},$$

formule qui ne contient plus les quantités inconnues γ et λ.

21. Pour donner exactement le même débit aux deux

Fig. 8.



tubes T_1 et T_2, je les ai disposés à la suite l'un de l'autre entre trois larges réservoirs M, N, P (*fig.* 8). L'eau partait

d'un très grand vase de Mariotte (en cuivre) A, traversait les réservoirs et les tubes, et sortait par l'orifice B. Le tube du vase de Mariotte communiquait avec un réservoir d'air comprimé C. Deux moyens permettaient de faire varier le débit : modification de la pression dans le réservoir C et manœuvre du robinet à vis R placé entre le vase de Mariotte et le réservoir M.

Pour mesurer le débit, on recueillait en B le liquide dans un vase D, dont on avait fait la tare et qu'on pesait ensuite. Le vase était présenté à l'orifice au commencement d'une minute (par exemple) et retiré à la fin par le procédé décrit (7) pour la manœuvre du commutateur.

Un thermomètre placé dans le réservoir M donne la température de l'eau. Ayant besoin de très grandes quantités de liquide, et me proposant de vérifier une loi et non de déterminer un coefficient, j'ai employé de l'eau ordinaire des conduites. On sait d'ailleurs que sa viscosité ne présente pas de différence sensible avec celle de l'eau distillée.

22. Les différences de charge entre les réservoirs M, N et P se mesuraient sur un manomètre H formé de trois tubes de verre communiquant entre eux inférieurement et réunis par des tubes de plomb t, respectivement aux trois réservoirs. La partie inférieure des tubes manométriques contenait du mercure; leur partie supérieure et les tubes de plomb étaient remplis d'eau. Trois robinets à trois voies r, mastiqués sur les tubes manométriques permettaient : 1° d'établir la communication entre les réservoirs et les manomètres à mercure; 2° de faire communiquer les réservoirs avec trois tubes de verre verticaux ouverts E, qui formaient un manomètre à eau pour la mesure des faibles différences de charge; 3° d'expulser les bulles d'air logées dans les tubes du manomètre à mercure ou dans les tubes de plomb; 4° de couper toute communication afin d'immobiliser les colonnes et de donner

à l'observateur tout loisir pour faire les visées au cathétomètre.

Soient

$$h,\quad h',\quad h''$$

les lectures faites sur cet instrument en visant successivement les sommets des colonnes correspondant aux réservoirs

$$\text{M},\quad \text{N},\quad \text{P};$$

μ la densité du mercure, ρ celle de l'eau à la température actuelle, g l'accélération de la pesanteur, on voit facilement qu'on a : 1° dans le cas du manomètre à eau :

Différence de charge entre M et N

$$C_1 = (h - h')\rho g;$$

différence de charge entre N et P

$$C_2 = (h' - h'')\rho g,$$

donc

$$C_1 - C_2 = (h + h'' - 2h')\rho g.$$

2° Pour le manomètre à deux liquides :

$$C_1 = (h' - h)(\mu - \rho)g,$$
$$C_2 = (h'' - h')(\mu - \rho)g,$$

et

$$C_1 - C_2 = [2h' - (h + h'')](\mu - \rho)g.$$

On attendait, pour mesurer le débit, que les niveaux manométriques fussent à peu près immobiles, et pour atténuer autant que possible l'effet de leurs dernières variations, on fermait les robinets au milieu de l'intervalle de temps pendant lequel on recueillait le liquide.

La rentrée des bulles d'air dans le vase de Mariotte produit des palpitations qui deviennent une cause d'erreur d'une assez grande importance quand les différences de charge sont très faibles. On peut alors fermer le robinet R' par lequel l'air entre dans le vase de Mariotte. Les dif-

férences de charge diminuent ainsi d'une manière lente et continue pendant l'expérience, et la précaution de fermer le manomètre au milieu de celle-ci fait connaître leurs valeurs moyennes.

23. Il n'est pas facile de trouver deux tubes de verre de même rayon. Voici généralement comment j'ai fait. En déplaçant une colonne de mercure dans un tube de verre, on découvre assez souvent une région dans laquelle la section présente un minimum ou un maximum et, par suite, des variations plus lentes que dans le reste du tube. C'est dans cette région que je détachais les deux fragments destinés à mes expériences, en ayant soin que l'un fût à peu près trois fois plus long que l'autre, et que leurs sections moyennes (appréciées par la longueur de la goutte de mercure) fussent aussi égales que possible.

La mesure du rayon était faite par un jaugeage au mercure, ordinairement avant la séparation des deux fragments. Par exemple, j'ai trouvé pour le tube qui a servi à la série d'expériences que je vais rapporter ci-après :

Poids du mercure............. ..	$2^{gr},247$
Longueur »	$21^{cm},114$
Température..................	$15°,1$

J'en ai déduit

$$\log R^2 = \bar{3},39765, \qquad R = 0^{cm},04998.$$

Les longueurs des deux morceaux, mesurées au cathétomètre, étaient

$$l_1 = 15^{cm},848, \qquad l_2 = 5^{cm},272.$$

24. Dans la première expérience du Tableau suivant, j'ai employé le manomètre à eau, et dans toutes les autres le manomètre à deux liquides.

Voici les données immédiates des expériences dans l'ordre même où elles ont été faites (février 1889) :

Nos.	h.	h'.	h''.	Tare.	2e pesée.	T.	t.	θ.
	cm	cm	cm	gr	gr	s	°	°
1.....	46,124	29,612	23,654	100,855	84,170	90	10,7	»
2.....	61,612	73,872	79,766	100,970	20,300	60	8,9	14,5
3.....	50,134	75,672	89,740	150,140	11,365	60	9,1	»
4.....	63,116	73,556	78,492	150,340	77,100	60	10,2	15,0
5.....	64,996	73,190	76,920	100,725	26,390	75	10,7	16,0
6.....	57,914	74,416	83,068	150,880	46,000	60	10,9	16,5
7.....	56,578	74,834	84,570	150,930	38,105	60	11,1	16,5
8.....	54,080	74,956	86,414	150,270	26,440	60	11,3	16,0
9.....	49,334	76,158	90,016	170,760	30,555	60	11,5	15,5
10.....	38,998	79,098	97,430	180,105	16,295	60	11,7	15,5

T est le temps pendant lequel on a recueilli le liquide; t, la température de l'eau, θ celle de l'air auprès du manomètre.

De ces données, j'ai déduit les nombres consignés dans le Tableau suivant, où les expériences sont rangées par ordre de débits croissants.

Nos.	t.	q.	ε.	ε_{10}.
1....	10,7	0,1854	0,01293	0,01318
5....	10,7	0,9911	1286	1311
4....	10,2	1,227	1287	1294
2....	8,9	1,344	1352	1310
6....	10,9	1,748	1282	1314
7....	11,1	1,880	1294	1334
8....	11,3	2,064	1303	1351
3....	9,1	2,313	1416	1381
9....	11,5	2,337	1584	1652
10....	11,7	2,730	2277	2386

ε représente le coefficient de frottement intérieur calculé au moyen de la formule (2); et ε_{10}, la valeur qu'aurait ce coefficient à la température de 10° d'après la formule de *Poiseuille* (11).

Or on voit que les valeurs de ε_{10} dans les cinq premières expériences, où le débit a varié dans la propor-

tion de 1 à 7,2, sont très approximativement égales entre elles, et leur valeur moyenne 0,01309 est exactement égale à celle qu'on tire des expériences de *Poiseuille* (1).

Dans les deux expériences suivantes, ε_{10} augmente un peu, mais dans les deux dernières, il prend soudain des accroissements considérables, qui rappellent ceux que l'appareil à cylindres nous a donnés pour le rapport $\frac{M}{N}$, et qui indiquent que les lois de *Poiseuille* cessent d'être applicables. La discontinuité du phénomène se manifeste encore mieux dans la ligne III (*fig.* 7).

25. Les expériences n'ont pas été poussées plus loin par suite de la rupture accidentelle d'un des tubes; mais les suivantes, faites avec des tubes d'un diamètre à peu près double, vont fournir un ensemble plus complet de résultats.

Calibrage des tubes.

Température..................	$17^\circ, 5$
Poids du mercure.............	$10^{gr}, 4085$
Longueur »	$29^{cm}, 938$

d'où

$$\log R^2 = \bar{3},91198, \qquad R = 0^{cm},09036$$

Longueurs des tubes.

$$l_1 = 22^{cm},616 \qquad l_2 = 7,248.$$

Toutes les expériences ont été faites avec le manomètre à deux liquides; en voici les données immédiates. P est le poids d'eau recueilli pendant le temps T (février 1889).

(1) *Voir* ma Notice, p. 32-208.

Nos.	h.	h'.	h''.	T.	P.	t.	θ.
	cm	cm	cm	s	gr	°	°
1.	62,278	73,240	78,066	60	312,60	13,7	16,5
2.	97,091	72,002	74,463	60	217,66	13,9	16,5
3.	68,774	71,612	73,104	60	138,40	13,9	16,5
4.	68,054	72,124	74,322	60	188,86	13,2	16,5
5.	68,174	72,114	74,216	90	278,28	13,4	17
6.	67,076	72,250	75,118	60	226,24	13,5	17
7.	69,354	71,764	72,916	60	122,20	11,2	14,5
8.	69,328	71,772	72,940	60	123,52	11,4	15
9.	60,410	73,982	79,880	60	348,50	11,5	15
10.	52,492	76,981	88,344	60	481,30	11,7	15
11.	44,516	78,648	94,706	55.	533,50	11,4	15
12.	35,340	79,282	100,246	60	665,30	11,7	15

Dans le Tableau suivant, les résultats sont rangés dans l'ordre des débits croissants.

Nos.	t.	q.	ε.	ε_{12}.
7....	11,2	2,037	0,01297	0,01269
8....	11,4	2,059	1302	1281
3....	13,9	2,307	1225	1289
5....	13,4	3,022	1248	1296
4....	13,2	3,148	1248	1289
2....	13,9	3,628	1418	1492
6....	13,5	3,771	1283	1336
				Calculé.
1....	13,7	5,210	2472	2487
9....	11,5	5,808	2677	2661
10....	11,7	8,022	3315	3306
11....	11,4	9,655	3775	3781
12....	11,7	11,089	4198	4199

La première expérience (7) mérite un peu moins de confiance que les autres, car je trouve en note sur mon registre : fixité douteuse du manomètre ; elle a donné un résultat un peu trop faible. Les quatre suivantes (8, 3, 5 et 4) donnent des valeurs très approximativement égales pour ε_{12}, quoique le débit ait varié dans la proportion de 2 à 3. La moyenne de ces quatre valeurs est 0,01288 au lieu de

0,01239, nombre qu'on déduit des expériences de Poiseuille. Cet écart tient à la forme un peu ovalaire des tubes. Les deux expériences suivantes (2 et 6) présentent des résultats discordants qui rappellent les irrégularités observées dans l'appareil à cylindres entre 56 et 127 tours. Mais dans les cinq dernières (1, 9, 10, 11 et 12) la marche du phénomène devient très régulière, et les points figuratifs se groupent très étroitement autour d'une droite, dont l'équation, formée par la méthode de *Cauchy*, est

$$\varepsilon = 0{,}00969 + 0{,}002913\, q.$$

On voit que les nombres calculés au moyen de cette formule diffèrent au plus de $\frac{1}{200}$ et généralement beaucoup moins de ceux que donne l'expérience. Pour ces cinq expériences, dont la température moyenne est 12°, je n'ai pas fait de correction de température, faute de données suffisantes pour cela. D'ailleurs, l'influence de la température paraît peu considérable dans ces expériences auxquelles les lois de *Poiseuille* ne s'appliquent pas ([1]).

Les résultats que je viens d'exposer sont représentés par la ligne IV (*fig.* 7). La comparaison de cette ligne avec la ligne I, qui représente les résultats donnés par l'appareil à cylindre, rend évident le parallélisme des phénomènes, et l'accord entre deux méthodes expérimentales aussi différentes ne permet pas d'attribuer aux défauts des appareils ou aux erreurs d'observation la discontinuité trouvée, dont l'ordre de grandeur rend, du reste, une pareille explication bien peu vraisemblable.

26. Nous pouvons donc poser maintenant les conclusions suivantes :

1° Le mouvement des liquides peut se faire suivant *deux régimes* différents;

([1]) *Girard* avait déjà fait une remarque équivalente.

2° Le premier régime est exactement conforme aux intégrales les plus simples des équations de *Navier*;

3° Le second régime n'est pas conforme à ces intégrales, et, quand on lui applique les mêmes formules qu'au premier, on trouve pour le coefficient de frottement intérieur des valeurs qui croissent avec la vitesse du cylindre tournant, ou le débit dans un même tube, suivant une fonction linéaire;

4° Quand on augmente progressivement la vitesse ou le débit, le premier régime se produit seul jusqu'à une certaine limite, le second régime se produit seul au delà d'une autre limite, plus reculée que la première; entre les deux limites l'accroissement de la résistance est très rapide, les expériences de mesure sont difficiles et parfois discordantes.

27. L'observation de la veine jaillissant d'un tube cylindrique dans l'air va nous révéler ce qui se passe dans cette région troublée.

Un grand manchon cylindrique de verre est mastiqué dans un soubassement de zinc muni d'une tubulure latérale. Un tube de verre de $0^{cm},26$ de diamètre et $27^{cm},8$ de longueur est fixé dans cette tubulure à l'aide d'un bouchon. Quand le réservoir est plein jusqu'en haut, la veine qui jaillit du tube est trouble, c'est-à-dire que sa surface, couverte de fines aspérités, réfléchit irrégulièrement la lumière à peu près comme du verre très grossièrement dépoli. En même temps son amplitude, sans présenter de variation brusque, décroît d'une manière lente et continue en même temps que la charge. Mais quand celle-ci devient inférieure à une limite difficile à préciser (75^{cm} environ), la veine éprouve des soubresauts de plus en plus marqués qui se produisent à des intervalles de temps irréguliers et pendant lesquels la veine devient lisse et se relève au-dessus de sa position habituelle. Ces soubresauts deviennent de plus en plus fréquents à mesure que la charge dimi-

nue ; quand elle est d'environ 50^{cm}, la veine oscille continuellement entre deux positions, qui se partagent le temps à peu près également ; elle est lisse pour la plus grande amplitude, trouble pour la plus petite. La charge diminuant encore, la veine devient habituellement lisse ; elle n'est plus trouble que pendant les soubresauts qui se produisent alors en dessous de la position habituelle, deviennent de plus en plus rares et cessent enfin complètement quand la charge devient inférieure à 35^{cm} ; à partir de cette limite, la veine est parfaitement lisse et calme. En faisant arriver de l'eau dans le réservoir, de manière à faire remonter lentement le niveau, on reproduit les mêmes phénomènes dans l'ordre inverse.

28. La veine lisse se produit en même temps que le premier régime. En effet, pour les tubes employés dans la première série des expériences décrites plus haut (24), le débit limite inférieur des oscillations de la veine a été trouvé égal à $1^{cm},72$ par seconde, à la température de $12^{o},7$. Cette limite aurait été reculée à $1^{cm},80$ environ (35) si l'observation avait été faite à la même température de $10^{o},9$ que l'expérience (6) de cette série. On voit que les cinq expériences (1, 5, 4, 2, 6) auxquelles les lois de *Poiseuille* sont applicables sont exactement celles pour lesquelles on eût observé dans l'air une veine constamment lisse. La même concordance se retrouve dans la seconde série (25), où les cinq expériences (7, 8, 3, 5, 4), conformes aux lois de *Poiseuille*, sont précisément celles où le débit est inférieur au débit limite inférieur des oscillations de la veine, lequel a été trouvé égal à $3^{cm},58$ par seconde, à la température de $13^{o},6$, qui est à peu près celle des expériences (4 et 2).

La veine trouble correspond forcément au second régime, et l'alternance observée des deux espèces de veines nous apprend que les deux régimes sont possibles et se

succèdent brusquement à différentes reprises, sous l'action de causes qui nous échappent, lorsque le débit est compris entre les limites en dehors desquelles l'un d'eux est seul possible.

Cette alternance irrégulière des deux régimes nous explique maintenant l'instabilité du cylindre suspendu dans les expériences (14) où le nombre de tours s'est trouvé compris entre 56 et 127. Quant aux palpitations du niveau, elles sont dues à la variation du volume de liquide soulevé entre les deux cylindres par la force centrifuge; car celle-ci, pour une même vitesse du cylindre extérieur, produit des effets différents dans les deux régimes, parce que la distribution des vitesses est elle-même différente (47).

On comprend facilement aussi que, dans les circonstances où les deux régimes sont possibles, les expériences soient difficiles et discordantes.

29. Dans mes expériences sur le second régime, j'ai éliminé l'influence des extrémités des tubes par la méthode décrite plus haut (20) et dont je n'ai démontré tout d'abord la légitimité que pour le premier régime.

Il serait facile de généraliser cette démonstration, si l'on pouvait affirmer que, dans les régions moyennes des tubes, la charge en chaque point conserve une valeur moyenne constante dans le temps et fonction linéaire de la distance du point considéré à une section droite prise pour origine, malgré les variations rapides qu'elle subit par suite des mouvements vibratoires ou tourbillonnaires qui constituent apparemment le second régime. Cette affirmation *a priori* me paraissant imprudente, j'ai eu recours aux expériences.

J'en ai fait deux séries avec quatre fragments de différentes longueurs, pris dans un même tube de verre ayant pour rayon $R = 0^{cm},2108$.

Première série (avril 1888).

$l_1 = 69^{cm},138$, $l_2 = 9^{cm},772$.

Nos.	h.	h'.	h''.	T.	P.	t.
	cm	cm	cm	sec	gr	o
1.	51,440	58,753	61,262	120	2551	12,0
2.	45,506	60,504	65,826	180	5783	11,2
3.	30,972	64,327	77,510	120	5980	10,3
4.	27,872	64,984	80,218	120	6337	11,2
5.	15,402	68,214	89,862	120	7724	11,3
6.	42,184	61,198	68,678	240	8736	11,7
7.	49,138	59,258	62,964	240	6052	11,9

Deuxième série (mai 1888).

$l_1 = 50^{cm},236$, $l_2 = 18^{cm},922$.

I.......	38,564	53,978	63,120	180	6635	13,3
II......	38,418	54,006	63,276	180	6677	13,6
III.. ..	43,250	53,190	59,040	180	5217	13,8
IV.	45,262	52,848	57,256	240	5992	13,8
V......	44,980	52,830	57,414	300	7612	13,9
VI.	33,004	54,766	68,012	150	6715	14,5
VII.....	14,560	57,760	84,422	120	7767	14,4

Si la méthode est applicable, les deux séries doivent donner la même relation entre la perte de charge rapportée à l'unité de longueur i et le débit q. Or les expériences des deux séries peuvent effectivement être représentées par une même formule

$$\frac{i}{q} = 19,65 + 1,238\,q,$$

obtenue par la méthode de *Cauchy*. C'est elle qui nous a donné les nombres de la troisième colonne du Tableau suivant :

Nos.	q.	$\frac{i}{q}$.	Calculé.
1..........	21,26	46,40	45,98
IV.........	24,97	49,36	50,57
7..........	25,22	49,78	50,88
V.........	25,37	49,91	51,07
III........	28,98	54,72	55,54
2..........	32,13	61,83	59,44
6..........	36,40	65,04	64,73
I..........	36,86	65,98	65,30
II.........	37,09	66,04	65,58
VI........	44,77	73,54	70,21
3..........	49,83	83,51	81,36
4..........	52,81	85,07	85,05
5..........	64,37	99.39	99,37
VII........	64,72	99,15	99,80

On voudra bien remarquer particulièrement les groupes (IV, 7 et V), (6, I et II), (5 et VII), qui rendent manifeste la concordance entre les deux séries.

La méthode est donc légitime.

30. En l'appliquant à des tubes de rayons divers, je suis toujours arrivé à une formule de même forme

$$\frac{i}{q} = a + bq,$$

où les coefficients a et b varient avec le rayon.

Je rappellerai d'abord les expériences déjà citées (25) sur des tubes de verre de $0^{cm},0936$ de rayon, et pour lesquelles j'ai établi la formule empirique

$$\varepsilon = \alpha + \beta q, \qquad \begin{cases} \alpha = 0,00969, \\ \beta = 0,002913. \end{cases}$$

Pour ces expériences, qui appartiennent au second régime, ε ne représente plus le coefficient de frottement intérieur, mais simplement (20) la valeur de l'expression $\frac{\pi R^4}{8q}\,\frac{C_1 - C_2}{l_1 - l_2}$, ou encore $\frac{\pi R^4}{8}\,\frac{i}{q}$.

Nous avons donc

$$\frac{\pi R^4}{8}\frac{i}{q} = \alpha + \beta q$$

ou

$$\frac{i}{q} = a + bq,$$

en posant

$$a = \frac{8\alpha}{\pi R^4} = 370,1,$$

$$b = \frac{8\beta}{\pi R^4} = 112,25.$$

31. Voici maintenant deux autres séries qui, combinées avec les précédentes, peuvent servir dans la recherche des lois suivant lesquelles les coefficients a et b dépendent du rayon.

Tubes de verre (avril 1888).

$R = 0^{cm},13067, \quad l_1 = 27^{cm},798, \quad l_2 = 14^{cm},060.$

Nos.	h.	h'.	h''.	T.	P.	t.
	cm	cm	cm	sec	gr	o
1.	40,308	59,412	71,884	120	1883	9,9
2.	43,848	88,956	68,710	120	1651	10,0
3.	48,340	58,362	64,642	120	1318	10,3
4.	49,538	58,180	63,592	120	1222	10,0
5.	47,054	58,551	65,830	120	1434	11,3
6.	43,122	59,084	69,368	120	1708	10,6
7.	40,402	59,434	71,804	120	1883	10,8
8.	36,310	59,986	75,467	120	2116	9,6
9.	30,03	60,97	81,06	120	2435	8,8
10.	21,62	62,06	88,68	90	2119	8,8

$$\frac{i}{q} = 97,46 + 18,30\,q.$$

Nos.	q.	$\frac{i}{q}$.	Calculé.
4..........	10,18	284,7	283,8
3..........	10,98	305,8	298,4
5..........	11,95	309,3	316,2
2..........	13,76	349,2	349,3
6..........	14,23	358,1	357,9
1..........	15,69	379,3	384,6
7..........	15,69	381,1	384,6
8..........	17,63	417,1	420,1
9..........	20,29	479,9	468,8
10..........	23,54	526,8	528,2

32. Nous avons employé, dans la série suivante, des tubes de cuivre, à cause de la difficulté de trouver des tubes de verre suffisamment cylindriques sur une aussi grande longueur, qui nous était imposée par la nécessité d'avoir des différences de charge mesurables. Ces tubes ont été jaugés à l'eau distillée.

Tubes de cuivre (mai 1889).

$R = 0^{cm},29691, \quad l_1 = 132^{cm},934, \quad l_2 = 44^{cm},398.$

Longueur remplie........... $132^{cm},934$
Poids de l'eau à 15°,6....... $36^{gr},78$

Nos.	h.	h'.	h''.	T.	P.	t.	θ.
	cm	cm	cm	s	gr	o	o
1......	71,462	72,166	72,490	60	723	15,7	20,5
2......	71,100	72,273	72,752	60	857	15,4	21
3......	70,980	72,296	72,828	40	608	15,4	20,5
4......	69,078	72,776	74,346	30	815	14,8	18
5.....	67,788	73,124	75,342	60	1952	14,9	18
6.....	62,670	74,364	79,322	45	2295	14,5	18
7.....	67,220	73,292	75,763	60	2127	16,4	17
8.....	63,240	74,244	78,854	50	2459	14,7	17
9. ...	62,340	74,403	79,658	40	2097	16,0	17,5
10.....	58,160	75,392	82,978	30	1913	16,1	17,5
11.....	69,648	72,676	73,908	60	1433	16,2	18
12.....	69,736	72,636	73,798	60	1382	15,2	18
13.....	68,845	72,868	74,528	60	1671	15,1	18
14.....	59,421	75,090	81,987	30	1807	16,7	17
15.....	56,050	75,906	84,639	40	2739	15,3	17

$$\frac{i}{q} = 4,225 + 0,2704\,q.$$

Nos.	q.	$\frac{i}{q}$.	
1.........	12,05	4,27	Région des oscillations.
2.........	14,62	6,75	
3.........	15,20	7,17	
			Calculé.
12.........	23,03	10,49	10,43
11.........	23,88	10,45	10,66
4.........	27,17	10,89	11,54
13.........	27,85	11,82	11,73
5.........	32,53	13,32	12,99
7.........	35,45	14,12	13,78
8.........	49,18	18,07	17,47
6.........	51,00	18,36	17,96
9.........	52,43	18,05	18,35
14.........	60,23	20,25	20,45
10.........	63,77	21,03	21,01
15.........	68,47	22,58	22,67

33. La formule

$$\frac{i}{q} = a + bq$$

ou

$$i = aq + bq^2,$$

à laquelle nous ont conduit toutes nos expériences sur des tubes d'un diamètre compris entre $0^{cm},18$ et $0^{cm},60$, exprime, entre le débit et la perte de charge par unité de longueur, exactement la même loi que la formule donnée par *de Prony* pour les tuyaux de conduite et vérifiée avec une exactitude remarquable par les expériences de *Darcy* [1]. L'appareil à cylindres nous a donné un résultat semblable. En effet, le moment de torsion M, appliqué au cylindre intérieur et la perte de charge i par unité de longueur constatée dans un tube, mesurent le frottement exercé par le liquide sur la paroi. D'autre part, le débit q d'un tube

[1] *Mémoires des Savants étrangers*, t. XV.

est proportionnel à la vitesse moyenne $\frac{q}{\pi R^2}$ de l'eau par rapport à la paroi ; et le nombre N de tours par minute du cylindre extérieur l'est aussi, au moins approximativement, à la vitesse moyenne du liquide par rapport au cylindre fixe. Une même loi paraît donc s'appliquer dans tous les cas au second régime : *dans un appareil de dimensions invariables, le frottement exercé sur une paroi fixe est une fonction du second degré de la vitesse moyenne du liquide relativement à cette paroi.*

34. Les lois du passage d'un régime à l'autre sont importantes, au point de vue théorique, par la lumière qu'elles peuvent jeter sur le second régime, et, au point de vue pratique, parce qu'il faut en tenir compte dans la discussion des projets d'appareils. Mais, dans leur étude, on ne peut pas espérer une grande précision. En effet, les alternances entre les deux régimes que nous avons signalées montrent que, dans les circonstances où elles se produisent, chacun d'eux est un état d'équilibre dynamique quasi instable, c'est-à-dire stable pour les perturbations inférieures à une certaine limite, instable pour les perturbations plus grandes. Comme d'ailleurs les causes perturbatrices échappent à notre influence et à notre observation, il est rare de trouver deux expériences parfaitement concordantes.

D'après tout ce que nous avons vu jusqu'ici et particulièrement les expériences du paragraphe (29), le second régime se produit dans toute la longueur du tube. Mais la disposition de l'orifice d'entrée paraît avoir une influence importante sur sa production, de même que le mouvement vibratoire de tout l'air d'un tuyau sonore est excité par l'anche. Ainsi quand l'eau coule dans un gros tube terminé par une longue effilure, la veine reste lisse pour des débits bien plus grands que dans un tube de même diamètre que l'effilure et coupé carrément ; elle se trouble

ensuite peu à peu sans qu'on observe d'oscillations. D'autre part, avec le mercure, il est presque impossible d'obtenir une veine lisse si le tube est coupé carrément; on l'obtient au contraire facilement en évasant l'orifice d'entrée, et alors les oscillations de la veine et ses changements d'aspects se montrent avec une netteté plus grande encore que pour l'eau.

Les expériences suivantes ont été faites sur l'eau à la température ordinaire, avec des tubes coupés carrément. Je réglais la charge de manière que les oscillations fussent très rares, ou je la diminuais juste assez pour les supprimer, et, dans ces conditions, je mesurais quelques débits dont je prenais la valeur moyenne (janvier 1889).

J'ai trouvé ainsi les deux lois suivantes :

1° *Le débit limite inférieure des oscillations est indépendant de la longueur du tube.*

En effet, en réduisant successivement la longueur d'un tube de verre ayant pour rayon $0^{cm},1778$, j'ai obtenu les résultats suivants. Je désigne par $60q$ le débit par minute :

Longueur.	$60q$ (observé).	$60q$ moyenne.	Moyenne générale.
cm 86,5......	389 - 387 - 387	388	
71,5......	360 - 369 - 372 - 367	367	
57,9......	361 - 365	365	377
41,8......	392 - 360	376	
25,7......	394 - 394	394	

Les oscillations sont d'autant plus amples que le tube est plus long; ce qui est facile à comprendre, quand on pense que le régime et, par suite, la loi de la perte de charge par unité de longueur sont modifiés dans le tube tout entier. La longueur étant réduite à $10^{cm},5$, les oscillations n'étaient plus observables.

2° *Le débit limite inférieur des oscillations est proportionnel au rayon du tube.*

C'est ce que montre le Tableau que voici :

R.	$60\,q$.	$\frac{60\,q}{R.}$	t.
0,04998.........	103,6	2073	12°,7
0,09036.........	214,9	2378	13,6
0,1307..........	344	2632	»
0,1778..........	377	2121	»
0,2108..........	542	2570	»
0,2762..........	701	2538	»
0,2969 (cuivre)..	648	2182	15,0
0,45............	1205	2678	»

Enfin, j'ai constaté sur l'eau et sur le mercure que l'élévation de température abaissait la limite inférieure des oscillations.

35. La deuxième loi avait été découverte, dès 1883, par M. *Osborne Reynolds*, mais énoncée sous une forme un peu différente : *la vitesse moyenne pour laquelle les tourbillons commencent est en raison inverse du rayon du tube.*

Cette loi s'exprime par la formule

$$\frac{q}{\pi R^2} = \frac{K}{R},$$

d'où l'on tire immédiatement la nôtre :

$$q = \pi K R.$$

M. *Osborne Reynolds* a étudié avec soin l'influence de la température, qu'il a pu exprimer par la loi suivante :

La vitesse moyenne pour laquelle les tourbillons commencent dans un même tube est proportionnelle à $\frac{\varepsilon}{\rho}$.

Le physicien anglais a vérifié cette loi par ses expériences sur l'eau à diverses températures, et, en se fondant des considérations théoriques, qui me paraissent peu rigoureuses, il la donne comme s'appliquant aussi à

deux liquides différents. Plus généralement, d'après lui, *les tourbillons commenceraient lorsque l'expression* $\frac{c\rho V}{\varepsilon}$ *prendrait une valeur déterminée, pour une série donnée d'appareils semblables*; dans cette expression, c est une dimension linéaire de l'appareil, et V la vitesse en un point du liquide.

Nos expériences sur l'eau, l'air et l'huile, faites avec l'appareil à cylindres, apportent une certaine confirmation à cette loi. En effet, elle se traduit ici par la formule

$$(1) \qquad \frac{m}{m'} = \frac{\left(\frac{\varepsilon}{\rho}\right)}{\left(\frac{\varepsilon'}{\rho'}\right)},$$

m et m' représentant les nombres de tours par minute pour lesquels la discontinuité apparaît avec deux fluides différents.

Or, pour l'eau à $16°,7$, on a

$$\varepsilon' = 0,01096, \qquad \rho' = 1, \qquad m' = 56;$$

pour l'air à 20°, et sous la pression de 76^{cm},

$$\varepsilon = 0,00018, \qquad \rho = 0,0012.$$

La formule (1) donne donc $m = 760$ tours; ce qui s'accorde assez bien avec nos expériences (17).

L'huile ayant une densité peu différente de celle de l'eau et une viscosité près de cent fois plus grande, la discontinuité ne devrait pas se manifester avant 5000 tours; aussi nous ne l'avons pas rencontrée, avec les vitesses bien plus faibles que nous avons pu réaliser (16).

36. Dès 1800 *Coulomb* ([1]), employant la méthode du disque oscillant, avait observé que la nature du disque

([1]) *Mém. de l'Inst. nation.*, t. III.

(métal nu, suifé, couvert de grès fin) n'avait pas d'influence sur les résultats, et en avait conclu que le liquide immédiatement en contact avec le disque partageait le mouvement de celui-ci. *O.-E. Meyer* (¹) fit des vérifications semblables. D'autre part, la loi de la quatrième puissance des rayons, trouvée par *Poiseuille*, démontre l'adhérence parfaite de l'eau à la surface du verre (²), et M. *Syn. Koch* (³) a retrouvé la même loi dans l'écoulement du mercure dans les tubes de verre, bien qu'ici le solide ne soit pas mouillé. Mais *Navier* avait *a priori* supposé que le liquide pouvait glisser avec une vitesse finie le long des parois, et admis qu'il en résultait un frottement proportionnel à cette vitesse. Le calcul des expériences de *Girard* faites avec des tubes de cuivre donne effectivement des *coefficients de frottement intérieur* trop faibles, quand on leur applique la même formule qu'à celles de *Poiseuille*; ce qui semble indiquer un glissement. Mais si, posant alors les conditions limites de *Navier*, on calcule le *coefficient de frottement extérieur*, on trouve des nombres tout à fait différents pour les deux séries de tubes : ce qui inspire des doutes sur les valeurs des diamètres données par *Girard*, sans aucune indication du procédé de mesure. Quant aux expériences de M. *von Piotrowski*, interprétées par M. *Helmholtz* (⁴) dans l'hypothèse d'un glissement de l'eau sur le cuivre doré, nous avons montré (⁵) qu'elles ne sont point démonstratives. La possibilité du glissement des liquides sur certains solides étant néanmoins admise dans quelques Ouvrages (⁶), nous avons cru utile de faire sur ce point de nouvelles études.

(¹) *Pogg. Ann.*, t. CXIII; 1861.
(²) *Voir* ma Notice, p. 33-262.
(³) *Wied. Ann.*, t. XIV; 1881.
(⁴) *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. I, p. 196.
(⁵) Chapitre IV de notre Thèse.
(⁶) Dr G. Kirchhoff, *Mechanik*, 2te Auflage, p. 371 (1877), et Dr C. Bohn, *Ergebnisse physikalischer Forschung*, p. 169 (1878).

37. Il y a d'abord une expérience qualitative, que nous avons répétée sous différentes formes et que chacun peut faire facilement de la manière suivante :

On prendra un tube de verre capillaire assez long et de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre environ, soudé à une ampoule comprise entre deux traits de repère. Celle-ci étant remplie d'eau distillée ou d'un autre liquide, on notera le temps nécessaire pour en faire écouler le contenu à travers le tube. Puis on recommencera l'expérience en conservant toutes les mêmes conditions, sauf qu'on aura graissé, verni ou argenté (procédé Martin) l'intérieur du tube. On trouvera toujours un temps égal au premier ou un peu plus fort à cause de la diminution du rayon ; ce dernier effet ne se produit pas avec l'argenture dont l'épaisseur n'est qu'une fraction très petite du rayon du tube.

Mes expériences quantitatives ont été faites sur des tubes de métal blanc, sur des tubes de cuivre demi-rouge, soigneusement débarrassés d'oxyde, et sur des tubes de paraffine ([1]), obtenus par moulage autour d'un fil métallique. Les tubes de paraffine ont été calibrés au mercure, ainsi que les tubes de métal blanc. Ces derniers s'amalgamant, on fait le calibrage après les expériences, et on met le tube sur la balance pour tenir compte du mercure qui y reste adhérent. Les tubes de cuivre demi-rouge sont ceux qui nous ont déjà servi pour le second régime (32). J'ai employé ma méthode ordinaire des tubes combinés et du manomètre à trois branches.

Tubes de cuivre demi-rouge (mai 1889).

$R = 0^{cm},29691, \qquad l_1 = 132,934, \qquad l_2 = 44,398.$

Débit limite inférieur des oscillations $q = 10,8$; donc

([1]) L'eau se met en boule sur la paraffine comme le mercure sur le verre.

les expériences suivantes appartiennent au premier régime :

Manomètre.	Nos.	h.	h'.	h".	T.	P.	t.	θ.
		cm	cm	cm	s	gr	°	°
A eau	1	33,750	29,903	28,223	120	747	15,5	19,5
A 2 liquides	2	71,638	72,064	72,276	60	507	17,3	20

De ces données on tire

Nos.	q.	ε Trouvé.	ε D'après Poiseuille.
1........	6,225	0,01175	0,01130
2........	8,450	1073	1079

Tubes de métal blanc (juin 1889).

Jaugeage.

Poids du mercure.........	$2^{gr},7372$
Longueur du mercure.....	$25^{cm},338$
Température.............	$21°,8$

$R = 0^{cm},05039, \qquad l = 25^{cm},338, \qquad l' = 10^{cm},543.$

Manomètre à deux liquides.

Nos.	h.	h'.	h".	T.	P.	t.	θ.
	cm	cm	cm	s	gr	°	°
1........	69,761	72,625	73,931	120	37,98	18,2	18,5
2........	64,734	73,638	78,014	60	53,54	18,9	19,0
3........	60,012	74,439	82,116	120	156,27	18,3	19,0

De ces données on tire

Nos.	q.	ε Trouvé.	ε Poiseuille.
1.......	0,3165	0,01037	0,01055
2.......	0,8923	1064	1037
3.......	1,3022	1092	1052

Tubes de paraffine (mars 1889).

Jaugeage.

Poids du mercure.........	$7^{gr},2035$
Longueur du mercure.....	$36^{cm},070$
Température..............	18°

$R = 0^{cm},0684 9,\quad l = 24^{cm},329,\quad l' = 12^{cm},712.$

Manomètre à deux liquides.

Nos.	h.	h'.	h''.	T.	P.	t.	θ.
	cm	cm	cm	sec	gr	°	°
1.........	67,724	72,030	74,543	60	72,57	12,6	14
2.........	63,436	72,599	78,366	60	133,4	12,9	16,5
3.........	60,178	72,958	81,318	60	173,9	12,3	16,5

On déduit de ces données

		ε	
Nos.	q.	Trouvé.	Poiseuille.
1........	1,210	0,01241	0,01219
2........	2,270	1278	1209
3........	2,899	1276	1228

Il est bon de remarquer que dans cette dernière expérience le frottement sur la paroi $\varphi = \frac{Ri}{2}$ était de $146^{dynes},6$ par centimètre carré, alors qu'il n'est que de 3 ou 4 dynes dans des expériences de *Girard*, qui semblent indiquer le glissement. Si donc celui-ci ne commençait qu'à partir d'une certaine valeur limite du frottement, nous aurions été placés dans de bien meilleures conditions pour le constater.

38. Rien ne conduit non plus à supposer que le glissement se produise dans le second régime; car : 1° *il ne commence pas au moment du changement de régime;* s'il en était ainsi, ce changement se manifesterait vraisemblablement toujours pour une même valeur du frottement pariétal; ce qui est contraire à la loi trouvée pour le débit limite inférieur des oscillations (34); 2° *il ne*

commence pas plus tard; car on observerait alors une variation dans la loi de la perte de charge en fonction du débit; la courbe s'infléchirait brusquement vers l'axe des abscisses, et de même pour l'appareil à cylindres.

CHAPITRE III.

THÉORIE DE L'INFLUENCE DES EXTRÉMITÉS DES TUBES.

39. L'étude théorique de l'influence des phénomènes qui se passent au voisinage des extrémités des tubes dans les écoulements du premier régime a été faite pour la première fois par M. *Hagenbach* (1860); mais il a évalué d'une manière inexacte la charge dépensée à l'entrée du tube pour communiquer au liquide sa force vive.

Abordant à mon tour la même question, j'ai pris pour point de départ le théorème des forces vives.

40. Soit S une surface quelconque menée dans le réservoir d'amont de façon à couper toutes les lignes de courant et à une distance de l'orifice du tube assez grande pour qu'en chaque point de S la vitesse soit excessivement petite. Sous cette dernière condition, la pression varie le long de S suivant la règle hydrostatique. Soient p_0 sa valeur au point P; z la distance du point A au-dessus du plan horizontal mené par P; la pression en A sera

$$p_0 - \rho g z.$$

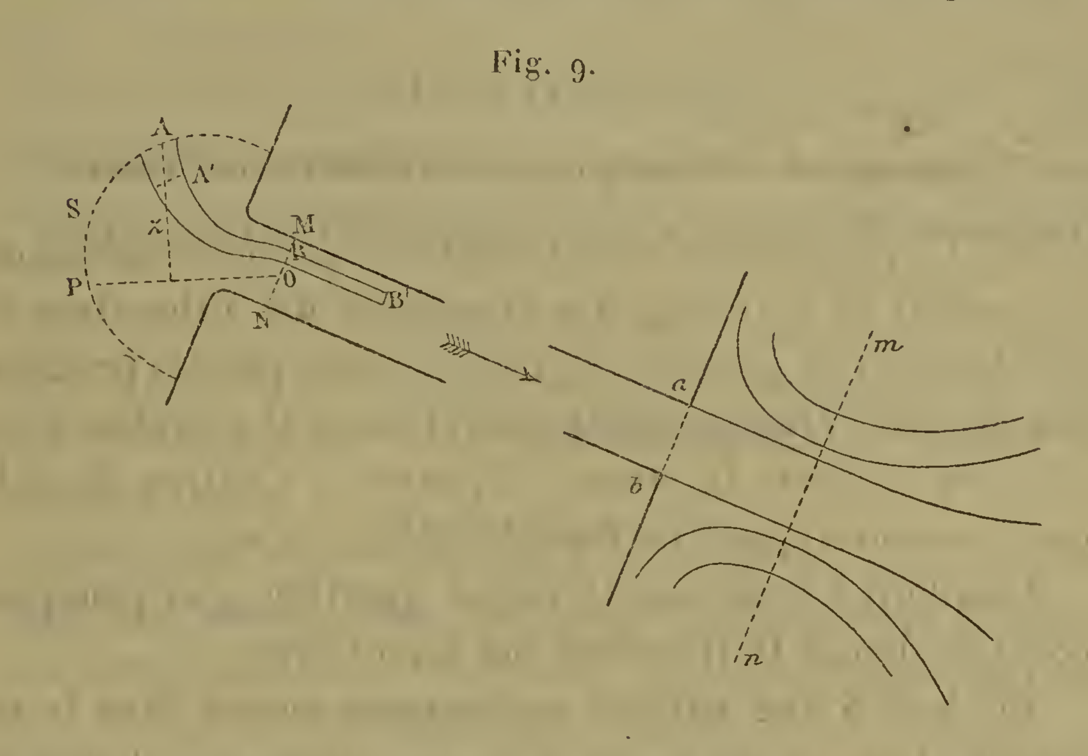
Soit maintenant MN la section droite du tube à partir de laquelle le mouvement est le même que dans un tube indéfini. Dans le plan MN, la pression varie suivant la règle hydrostatique (¹). Soit $p_0 - \gamma'$ sa valeur au point O qui se trouve dans le même plan horizontal que P; soit z' la distance du point B au-dessus de ce plan; la pression en B est

$$p_0 - \gamma' - \rho g z'.$$

(¹) *Voir* ma Notice, p. 27-203.

Découpons dans la surface S autour du point A un élément infiniment petit dS. Le faisceau de lignes de courant qui a pour base dS découpe, dans le plan MN, un élément $d\omega$, dont j'appelle le centre B. Le liquide qui rem-

Fig. 9.



plit au temps t le volume AB prend au temps $t+dt$ la position A′B′. Je vais écrire que, pendant ce déplacement infiniment petit, la moitié de l'accroissement de la force vive de ce liquide est égale à la somme des travaux de toutes les forces qui agissent sur lui.

Le mouvement étant supposé permanent, la force vive du liquide compris entre A′ et B ne varie pas pendant le temps dt. L'accroissement cherché est donc l'excès de la force vive du liquide BB′ sur celle du liquide AA′. Ces deux parties ont des masses égales entre elles et à

$$\rho\, u\, d\omega\, dt,$$

u étant la vitesse au point B. Soit φ la vitesse au point A. La moitié de l'accroissement de la force vive est

$$\tfrac{1}{2}\rho\, u\, d\omega\, dt\,(u^2 - \varphi^2),$$

expression qu'on peut réduire à

$$\tfrac{1}{2}\rho\, u^3\, d\omega\, dt,$$

car, d'après la condition imposée à S, φ^2 est négligeable devant u^2.

Évaluons maintenant les travaux.

1° Celui de la pression appliquée à l'élément dS est

$$(p_0 - \rho g z)\varphi \cos\alpha \, dt;$$

α est l'angle que la vitesse φ au point A fait avec la normale à l'élément dS. Or on a, comme équation de continuité,

$$\varphi \cos\alpha \, dS = u \, d\omega.$$

L'expression ci-dessus est donc égale à

$$(p_0 - \rho g z) u \, d\omega \, dt;$$

2° Le travail de la pression qui s'exerce sur l'élément $d\omega$ est

$$-(p_0 - \gamma' - \rho g z') u \, d\omega \, dt;$$

3° Le travail de la pesanteur est le même que si la masse $\rho u \, d\omega \, dt$ tombait de AA′ en BB′; c'est donc

$$\rho u \, d\omega \, dt . g(z - z');$$

4° Enfin, nous désignerons le travail résistant des frottements par

$$- d\mathfrak{T} dt.$$

L'équation qui exprime le théorème des forces vives est donc ici, toutes simplifications faites,

$$\tfrac{1}{2} \rho u^3 \, d\omega = \gamma' u \, d\omega - d\mathfrak{T}.$$

En faisant la somme des équations semblables relatives à tous les faisceaux qui entrent dans le tube, et remarquant que

$$\int u \, d\omega = q \quad \text{(débit du tube)},$$

nous arrivons à la formule

$$(1) \qquad \frac{\rho}{2}\int u^3\, d\omega = \gamma' q - \mathcal{G},$$

où $\mathcal{G}$ représente le travail total des frottements pendant l'unité de temps dans la région comprise entre S et MN. Une théorie complète du mouvement dans cette région pourrait seule nous faire connaître exactement $\mathcal{G}$. Cette théorie n'existe pas, du moins à ma connaissance. Les résultats que nous obtiendrons ne seront donc qu'approchés. Nous allons mettre $\mathcal{G}$ sous une forme qui nous permettra d'apprécier assez commodément leur degré d'approximation.

Désignons pour cela par λ' la longueur qu'il faudrait prendre dans un tube indéfini de même rayon R que le tube actuel, pour que dans cette longueur, pendant l'unité de temps et avec le débit q, le travail des frottements fût égal à $\mathcal{G}$. Soit C′ la différence de charge entre les sections droites qui limitent la longueur λ'. On a

$$C' = \frac{8\varepsilon\lambda' q}{\pi R^4};$$

d'où

$$C' q = \frac{8\varepsilon\lambda' q^2}{\pi R^4}.$$

Or $C'q$ est le travail moteur, pendant l'unité de temps, de la pesanteur et des pressions exercées sur les sections droites limites ; puisque la variation de force vive du liquide primitivement compris entre ces sections est nulle, le second membre $\frac{8\varepsilon\lambda' q^2}{\pi R^4}$ est égal au travail résistant, c'est-à-dire au travail des frottements. Nous poserons donc

$$(2) \qquad \mathcal{G} = \frac{8\varepsilon\lambda' q^2}{\pi R^4};$$

la longueur λ' est inconnue.

41. Examinons maintenant ce qui se passe à la sortie du tube.

Pour ne rien enlever, sans utilité, à la généralité de notre raisonnement, nous avons supposé, dans le Chapitre II (19), que le mouvement pouvait être modifié à l'intérieur du tube au voisinage de l'orifice de sortie. Mais la forme parfaitement cylindrique que présente la veine dans le premier régime, dès que la longueur du tube est un peu grande par rapport à son diamètre, nous autorise à penser que cette modification n'a pas lieu. En colorant légèrement le liquide du réservoir de départ et laissant incolore celui du réservoir d'arrivée, on peut encore observer la veine. On remarque qu'elle reste sensiblement cylindrique sur un assez long parcours, avant de se diffuser dans le liquide ambiant. Celui-ci est évidemment entraîné par le frottement de la veine. Dans la région *mn* où celle-ci est encore sensiblement cylindrique, et en même temps à une distance de l'orifice suffisante pour que l'influence des parois *a* et *b* ne s'y fasse plus sentir, les lignes de courant du liquide ambiant au voisinage immédiat de la veine doivent être approximativement des droites parallèles; la vitesse doit d'ailleurs diminuer rapidement à partir de la surface de la veine. Si donc on mène un plan *mn* perpendiculaire à la veine, la charge est constante en tous les points de ce plan, et égale à celle qu'on mesure dans les régions du réservoir où le liquide est en repos.

La différence de charge entre les sections *ab* et *mn* de la veine est fort petite; en effet, les vitesses aux points correspondants de ces deux sections sont sensiblement égales entre elles, puisque la forme cylindrique s'est sensiblement conservée; la différence de charge fait donc simplement équilibre au frottement du liquide ambiant sur la veine; nous lui donnerons pour expression $\frac{8\varepsilon\lambda'' q}{\pi R^4}$, en désignant

par λ'' la longueur inconnue où se produirait une égale différence de charge dans un tube indéfini de rayon R.

42. Soit enfin C la différence de charge entre la surface S et le plan mn; c'est-à-dire celle que les piézomètres accusent entre les deux réservoirs. La différence de charge entre les sections MN et ab, entre lesquelles le mouvement suit les lois du tube indéfini, sera

$$C - \gamma' - \frac{8\varepsilon\lambda'' q}{\pi R^4} = C - \gamma,$$

en posant

(3) $$\gamma = \gamma' + \frac{8\varepsilon\lambda'' q}{\pi R^4}.$$

Remplaçons maintenant dans l'équation (1) γ' et $\mathfrak{T}$ par leurs expressions tirées de (2) et (3); nous aurons

(4) $$\frac{\rho}{2}\int u^3\, d\omega = \gamma q - \frac{8\varepsilon(\lambda' + \lambda'')q^2}{\pi^2 R^4};$$

d'autre part, en appelant λ la distance de la section MN à l'orifice d'entrée, et l la longueur totale du tube, on a [1]

$$u = \frac{(C-\gamma)(R^2 - r^2)}{4(l-\lambda)\varepsilon}.$$

Prenons pour $d\omega$ un élément de la couronne $2\pi r dr$; intégrons une première fois pour tous les éléments de cette couronne, puis une seconde fois par rapport à dr. Nous aurons ainsi

$$\frac{\rho}{2}\int u^3\, d\omega = \frac{\rho}{2}\int_0^R \frac{(C-\gamma)^3 (R^2 - r^2)^3}{64(l-\lambda)^3\varepsilon^3}\, 2\pi r\, dr$$

$$= \frac{\pi\rho(C-\gamma)^3 R^8}{512\,(l-\lambda)^3\varepsilon^3} = \frac{\rho q^3}{\pi^2 R^4},$$

---

(1) Voir ma Notice, p. 29-205.
Erratum : l'expression de u en cet endroit est

$$u = \frac{C(R^2 - r^2)}{4l\varepsilon}.$$

puisque

$$C - \gamma = \frac{8(l-\lambda)\varepsilon q}{\pi R^4} \quad (19).$$

L'équation (2) devient alors, après suppression du facteur q,

$$\frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4} = \gamma - \frac{8(\lambda' + \lambda'')\varepsilon q}{\pi R^4}$$

et peut encore s'écrire

$$\frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4} = C - (C - \gamma) - \frac{8(\lambda' + \lambda'')\varepsilon q}{\pi R^4},$$

ou enfin

(5) $$\frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4} = C - \frac{8(l - \lambda + \lambda' + \lambda'')\varepsilon q}{\pi R^4}.$$

L'expression $\lambda' + \lambda'' - \lambda$ que nous représenterons désormais par la seule lettre Λ est toujours positive, car la longueur λ' seule est évidemment plus grande que λ. L'équation (5) peut se mettre sous la forme

(6) $$\varepsilon = \frac{\pi R^4 \left(C - \frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4}\right)}{8(l + \Lambda)q},$$

Cette formule diffère de celle du tube indéfini par deux termes correctifs.

Le premier, $\frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4}$, est la charge dépensée à l'entrée du tube pour communiquer au liquide sa force vive. Il est intéressant de remarquer que cette dépense de charge est double de celle qu'on obtiendrait par l'application du théorème de *Daniel Bernoulli* en attribuant, à toutes les molécules du liquide contenu dans le tube, une même vitesse égale à leur vitesse moyenne. M. *Hagenbach* en a donné une expression différente qui est

$$\frac{1}{\sqrt[3]{2}} \frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4}.$$

Le second terme correctif Λ est l'allongement fictif du tube qui représente les frottements au voisinage des extrémités, surtout de l'entrée. M. *Hagenbach* ne l'a pas signalé ; nous en avons montré l'existence et le signe ; mais nous n'en avons pas pu en calculer *a priori* la valeur. Notre théorie est donc incomplète ; néanmoins sa comparaison avec l'expérience va nous conduire à quelques conséquences utiles.

43. La perte de charge produite par les frottements au voisinage des extrémités doit être au moins approximativement proportionnelle au débit, comme elle l'est dans le reste du tube. Or nous lui avons donné pour expression $\frac{8\varepsilon\Lambda q}{\pi R^4}$. Donc, pour un même tube, la valeur de Λ doit rester sensiblement constante, au moins pour les faibles débits.

Soit ε_c la valeur approchée de ε obtenue en négligeant Λ ; c'est-à-dire

(7) $$\varepsilon_c = \frac{\pi R^4\left(C - \frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4}\right)}{8lq} = \varepsilon\frac{l+\Lambda}{l},$$

cette valeur ε_c sera constante en même temps que Λ. Cette constance de ε_c se manifeste clairement dans les expériences de *Poiseuille* (¹). Pour en faire le calcul, nous mettrons la formule (7) sous la forme

(8) $$\varepsilon_c = \varepsilon_1 - \frac{\rho q}{8\pi l},$$

en posant

$$\varepsilon_1 = \frac{\pi R^4 C}{8lq}.$$

Nous donnerons en même temps les valeurs ε_{H} obtenues avec la formule de M. *Hagenbach*, qui, ramenée à nos notations, est

$$\varepsilon_{\text{H}} = \varepsilon_1 - \frac{1}{\sqrt[3]{2}}\frac{\rho q}{8\pi l}.$$

(¹) *Mémoires des Savants étrangers*, t. IX.

Tableau II de la deuxième série (p. 465).

Les pressions P sont exprimées en colonnes de mercure à 10°; T est le temps employé à vider une ampoule dont la capacité est $V = 13^{cc},34085$. Le tube est presque circulaire; ses diamètres maximum et minimum sont $0^{cm},01430$ et $0^{cm},01405$; sa longueur $1^{cm},575$. La température de l'eau est 10°.

P.	T.	ε_1.	ε_{II}.	ε_c.
cm	s			
2,466	8646	0,01332	0,01329	0,01328
4,959	4355	1349	1341	1339
9,823	2194	1347	1335	1332
14,823	1455	1347	1329	1324
19,426	1116	1355	1331	1325
38,800	571	1384	1337	1325
77,516	298	1443	1353	1330

Tableau IV de la deuxième série (p. 467).

Il n'y a de changé que la longueur du tube qui est maintenant $0^{cm},6775$.

P.	T.	ε_1.	ε_{II}.	ε_c.
cm	s			
2,475	3829	0,01383	0,01367	0,01363
5,000	1924	1404	1372	1363
9,934	994	1442	1380	1363
14,862	682	1479	1388	1364
19,301	537	1512	1396	1366
38,789	291	1651	1437	1382
77,379	165	1863	1486	1388

Dans le Tableau II, ε_c n'éprouve que des variations irrégulières généralement inférieures à $\frac{1}{2}$ pour 100 de sa valeur moyenne, et dues apparemment aux petites variations de la température; il suffirait d'un demi-degré pour expliquer l'écart entre les deux valeurs les plus éloignées 0,01339 et 0,01324.

Dans le Tableau IV, le phénomène est tout à fait régulier; ε_c, constant jusqu'au quatrième chiffre dans les trois premières expériences, augmente ensuite lentement dans les quatre dernières; d'où nous pouvons conclure que Λ n'est pas tout à fait constant, mais augmente un peu avec q.

Il faut remarquer que ni ε_{I}, ni même ε_{II} ne présente cette même constance; ε_c la doit donc bien à l'exactitude de notre première correction.

44. La valeur moyenne de ε_c dans le Tableau II est

$$\varepsilon_c = 0,01329.$$

Dans le Tableau IV les trois premières expériences donnent

$$\varepsilon'_c = 0,01363.$$

Ces deux valeurs sont notablement différentes; elles ne représentent donc pas le vrai coefficient de frottement intérieur ε, c'est-à-dire que Λ n'est pas nul. Mais, puisque l'orifice d'entrée est resté le même, Λ doit avoir la même valeur dans les deux Tableaux; on a donc les équations suivantes déduites de (7)

$$\Lambda = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{\varepsilon}\, l = \frac{\varepsilon'_c - \varepsilon}{\varepsilon}\, l',$$

et l'on en tire

$$\varepsilon = \frac{l\varepsilon_c - l'\varepsilon'_c}{l - l'} = 0,01303,$$

$$\Lambda = \frac{ll'(\varepsilon'_c - \varepsilon_c)}{l\varepsilon_c - l'\varepsilon'_c} = 0^{\text{cm}},041.$$

La valeur ainsi trouvée pour le coefficient de frottement intérieur diffère par défaut de moins de $\frac{1}{200}$ de la valeur 0,01309 qu'on tire de la première série de *Poiseuille*, et qui est peut-être un peu trop forte, puisqu'on l'a calculée avec la formule du tube indéfini [1].

---

[1] Notice, p. 32-208.

Le diamètre moyen du tube étant $0^{cm},01417$, on a

$$\frac{\Lambda}{2R} = 2,868.$$

Ainsi l'allongement fictif est un peu moins du triple du diamètre du tube.

45. L'exactitude de notre formule pour la correction de la dépense de charge à l'entrée du tube est vérifiée plus clairement encore par le Tableau suivant, dans lequel le terme correctif atteint presque la valeur du coefficient de frottement lui-même. Il s'agit de cinq expériences déjà rapportées (24), et dans lesquelles nous avons constaté le premier régime. Voici les résultats pour le plus court des deux tubes; les valeurs de ε_1 et de ε_c ont été ramenées à la température de 10°, très voisine de celles des expériences, par la formule de *Poiseuille* (11).

Manomètres.	Nos.	t.	$h'' - h'$.	q.	ε_1.	ε_c.
		o	cm	cc	cm	cm
A eau	1	10,7	5,958	0,1854	0,01494	0,01351
A deux liquides..	3	10,7	3,730	0,9911	0,02197	1434
	4	10,2	4,936	1,2267	2317	1387
	2	8,9	5,894	1,3445	2432	1384
	6	10,9	8,652	1,7480	2905	1553

L'augmentation de ε_c avec q ne se manifeste d'une façon certaine que dans la dernière expérience. Les quatre premières donnent, en moyenne,

$$\varepsilon_c = 0,01389.$$

Or, nous avons obtenu à 10° avec ce tube par notre première méthode

$$\varepsilon = 0,01309,$$

valeur qui se déduit aussi des expériences de Poiseuille. Nous avons donc

$$\Lambda = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{\varepsilon} l = 0^{cm},32,$$

le diamètre du tube étant $0^{cm},10$.

On voit que l'allongement fictif est ici un peu plus du triple du diamètre, résultat parfaitement concordant avec celui que nous avons tiré des expériences de Poiseuille; car il est vraisemblable que la complication du mouvement à l'entrée du tube augmente avec son diamètre, et que par suite Λ doit croître plus vite que celui-ci.

46. Nous sommes maintenant en mesure de formuler quelques règles importantes à suivre dans l'emploi de la méthode de Poiseuille :

1° Notre formule (7) (43) corrige exactement la dépense de charge due à l'acquisition de la force vive, mais ne fait pas connaître l'allongement fictif. Il faut donc éliminer l'influence de celui-ci.

2° On y arrive en prenant un tube dont la longueur soit très grande par rapport au diamètre, comme l'a fait *Poiseuille* dans sa première série. Ainsi, pour que

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{\varepsilon} < \frac{1}{1000},$$

il faut prendre $l > 1000\,\Lambda$, c'est-à-dire, d'après les résultats expérimentaux cités plus haut : $l > 3000 \times 2R$.

3° Il vaut mieux encore combiner, comme nous l'avons fait (44), deux séries d'expériences faites avec le même tube, qu'on raccourcit pour la seconde.

4° En ralentissant l'écoulement, sans augmenter la longueur du tube, on peut rendre négligeable la dépense de charge à l'entrée, mais on ne rend pas négligeable l'allongement fictif.

5° Par-dessus tout, il faut s'assurer qu'on a bien réalisé le premier régime; on le reconnaît à la constance de ε_c dans plusieurs expériences où l'on fait varier la différence de charge entre les réservoirs.

6° D'après la formule

$$\varepsilon_c = \varepsilon\,\frac{l + \Lambda}{l},$$

quand on emploie le même tube pour deux liquides, le rapport $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ de leurs coefficients vrais doit être égal au rapport $\frac{\varepsilon'_c}{\varepsilon_c}$ des coefficients calculés par notre formule (7); car vraisemblablement A ne varie pas, ou presque pas, avec la nature du liquide.

47. Les lois trouvées par *Poiseuille* pour le débit sont conformes à l'intégrale la plus simple des équations de *Navier*. La vérification expérimentale de notre formule (7) établit la même conclusion pour la force vive du liquide qui coule dans un tube suivant le premier régime. Nous avons donc rendu plus probable encore qu'auparavant la conformité entre la distribution des vitesses et la formule

$$(1) \qquad u = \frac{i}{4\varepsilon}(R^2 - r^2),$$

qui exprime cette intégrale; il n'y a pourtant pas certitude mathématique, car les deux équations

$$\int_0^R 2\pi r u \, dr = \frac{\pi R^4 i}{8\varepsilon}$$

$$\frac{\rho}{2}\int_0^R 2\pi r u^3 \, dr = \rho\pi\left(\frac{R^2 i}{8\varepsilon}\right)^3,$$

qui expriment les lois du débit et de la force vive, n'imposent pas nécessairement à u la forme (1).

La considération de la dépense de charge à l'entrée du tube nous conduit aussi à une remarque intéressante relativement au second régime. Cette dépense peut être évaluée d'après nos expériences. En effet, elles nous donnent la dépense de charge totale pour chaque tube, soit C_1 pour le tube de longueur l_1; et, en même temps, la perte de charge i par unité de longueur dans la région moyenne; si donc, dans tout le tube l_1 le mouvement suivait les mêmes lois que dans un tube indéfini, la perte de charge à l'intérieur de ce tube serait $l_1 i$; en réalité,

elle doit être un peu plus grande que $l_1 i$; car le mouvement est sans doute encore plus compliqué au voisinage des extrémités que dans le reste du tube. On a donc dans

$$\gamma = C_1 - l_1 i$$

une expression approchée *par excès* de la perte de charge à l'entrée; on peut encore l'écrire, en remplaçant i par les données immédiates de l'expérience,

$$\gamma = C_1 - l_1 \frac{C_1 - C_2}{l_1 - l_2} = \frac{C_2 l_1 - C_1 l_2}{l_1 - l_2}.$$

Or on peut constater dans toutes les expériences du second régime, contrairement à ce qu'on trouve dans le premier, que cette quantité γ est plus petite que $\frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4}$, expression de la perte de charge qui serait due à l'acquisition de la force vive, si le même débit q était réalisé suivant le premier régime.

Par exemple, dans l'expérience (8) sur les tubes de $0^{cm},0903$ de rayon (25), on a

$$\gamma = 23\,820, \qquad \frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4} = 41\,250,$$

et dans l'expérience 12 sur les mêmes tubes

$$\gamma = 124\,700, \qquad \frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4} = 186\,900.$$

Or, la dépense de charge à l'entrée du tube se compose évidemment de trois parties additives attribuables :

La première à l'acquisition de la force vive de translation;

La deuxième à l'acquisition de la force vive des mouvements vibratoires ou rotatoires;

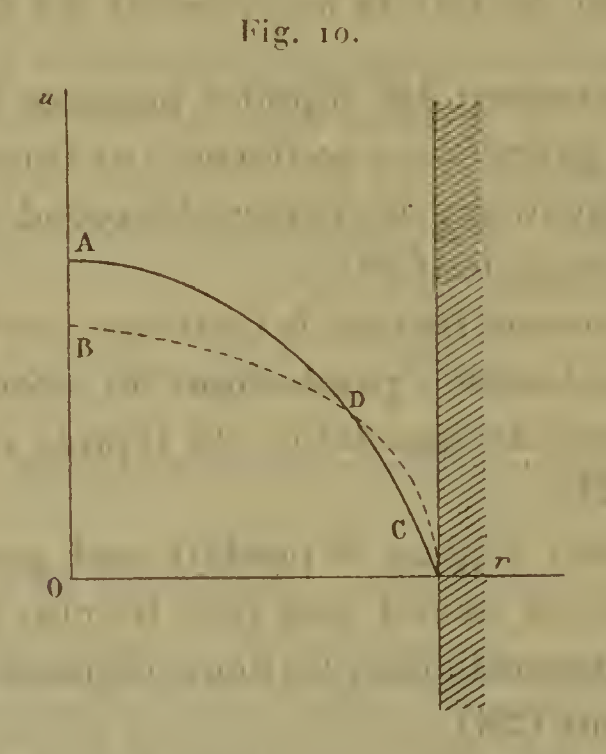
La troisième aux frottements près de l'orifice.

Nous pouvons donc affirmer que la première de ces trois parties, prise seule, est *a fortiori* plus petite que $\frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4}$, et, par conséquent, que *la force vive de transla-*

tion est plus petite dans le second régime que dans le premier à débit égal, ce qui exige que *les vitesses de translation soient moins différentes entre elles dans le second régime que dans le premier*. En effet, sous la condition $q = \int u\,d\omega =$ constante, l'intégrale $\int u^3\,d\omega$ (proportionnelle à la force vive acquise) relative aux mêmes éléments est minima quand $u =$ constante. Pour s'en convaincre, il suffit de prendre tous les éléments $d\omega$ égaux entre eux ; on est ainsi ramené à cette proposition dont la démonstration est élémentaire : si la somme de plusieurs nombres est constante, celle de leurs cubes est un minimum, quand tous ces nombres sont égaux.

Si l'on admet, ce qui paraît bien probable, que dans le

Fig. 10.



second régime la vitesse moyenne de translation augmente d'une manière continue de la paroi à l'axe du tube, il faut conclure de ce qui précède que *cette augmentation est plus rapide au voisinage de la paroi et moins rapide au centre que dans le premier régime, toujours à égalité de débit,* de telle sorte que la courbe représentative des vitesses, qui, dans le premier régime, serait la parabole AC, prenne dans le second une forme plus aplatie, telle que

BD. Cette conclusion, établie par mes expériences sur des tubes de 1^{mm} ou 2^{mm} de diamètre, s'accorde avec les mesures directes de vitesses faites par *Darcy* dans les gros tuyaux à différentes distances de l'axe.

Il y a donc dans le second régime une variation très rapide de vitesse au voisinage de la paroi, et, par conséquent, il est pratiquement légitime de considérer, avec les hydrauliciens, le liquide comme glissant avec une vitesse finie sur celle-ci, bien qu'en réalité les molécules en contact immédiat avec elle restent en repos (38).

CONCLUSIONS.

I. — *Sur les lois du mouvement des liquides.*

1° Le mouvement des liquides présente deux régimes différents : le premier est conforme aux intégrales les plus simples des équations de *Navier;* le second n'est pas conforme à ces intégrales (26).

2° Dans le second régime, le frottement sur la paroi s'exprime par une fonction parabolique du second degré de la vitesse moyenne de translation du liquide relativement à cette paroi (33).

3° Le premier régime se produit seul pour les vitesses les plus faibles; le second, seul pour les plus grandes; pour les vitesses intermédiaires, les deux régimes se présentent alternativement (28).

4° Le premier régime se maintient pour l'huile et pour l'air jusqu'à des vitesses bien supérieures à celle pour laquelle il disparaît dans l'eau (16 et 17).

5° La vitesse moyenne minima, pour laquelle le second régime commence à se manifester dans les tubes, est en raison inverse de leurs diamètres (34).

6° Les liquides adhèrent sans glissement à la surface des solides; mais, dans le second régime, la vitesse varie très rapidement au voisinage de la paroi (37 et 47).

II. — *Mesure des coefficients de frottement intérieur.*

7° L'appareil à cylindres peut donner des valeurs exactes des coefficients de frottement intérieur, pourvu qu'on détermine sa constante par une expérience sur un fluide dont le coefficient soit connu; mais les difficultés de centrage le rendent peu propre aux mesures absolues (12).

8° Dans cet appareil, le frottement est minimum quand le centrage est parfait (6).

9° Le coefficient de frottement intérieur de l'air à 20° est 0,000179 (18).

10° Dans l'emploi de la *méthode de Poiseuille*, l'influence des extrémités du tube est exprimée par la formule

$$\varepsilon = \frac{\pi R^4 \left(C - \frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4} \right)}{8(l + \Lambda) q} \qquad (42).$$

$\frac{\rho q^2}{\pi^2 R^4}$ est la charge dépensée à l'entrée du tube pour communiquer au liquide sa force vive; Λ est l'allongement fictif qui représente les frottements au voisinage des extrémités (40).

D'après les expériences calculées dans cette thèse, Λ est constant pour les faibles débits, et à peu près égal au triple du diamètre du tube (44 et 45).

11° L'influence des extrémités peut être éliminée par deux procédés différents, outre ceux de *Darcy* et de *Poiseuille* :

A. Écoulement simultané et donnant le même débit dans deux tubes de même rayon et de longueurs différentes (20);

B. Résolution de l'équation en ε obtenue en égalant les expressions de Λ fournies par deux expériences successives faites respectivement avec deux pareils tubes (44).

Le premier procédé est applicable aux deux régimes (29); le second ne convient qu'au premier régime.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS ET DES COMPOSÉS ANALOGUES;

PAR M. H. LESCŒUR.

QUATRIÈME MÉMOIRE (¹).

DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS PROPREMENT DITS.

1. Les hydrates salins proprement dits offrent un champ de recherches pour ainsi dire illimité. Le premier choix à faire entre un grand nombre de sels a été déterminé par les considérations suivantes :

1° Il y avait d'abord lieu de s'adresser à des sels efflorescents, comme le sulfate et le carbonate de soude, et susceptibles, à ce que l'on croyait du moins, d'engendrer plusieurs composés en se déshydratant.

2° Les particularités qu'ont présentées ces sels en sursaturation ont conduit à étudier le nitrate de chaux et l'acétate de soude, beaucoup plus favorables à l'observation des solutions sursaturées.

3° La dissociation de plusieurs de ces composés avait été l'objet de recherches antérieures : les sulfates de magnésie, de zinc, etc., de la part de M. Wiedemann, le sulfate de chaux de la part de MM. K. Kraut et H. Precht; le sulfate de cuivre de la part de M. Naumann. J'ai fait, dans un Mémoire antérieur, la critique des méthodes employées. Il y avait lieu de contrôler leurs résultats.

Je présente l'étude de la dissociation des hydrates des sels suivants :

(¹) *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues*, par M. H. LESCŒUR (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 378; t. XIX, p. 35 et 533).

Carbonate neutre de soude;
Nitrate de chaux;
Sulfate de soude;
» de chaux;
» de magnésie;
» de zinc;
» de cuivre;
Phosphate de soude;
Arséniate de soude;
Acétate de soude.

I.

CARBONATE DE SOUDE.

2. La bibliographie des hydrates du carbonate de soude est très confuse. La dissolution saturée laisserait déposer au-dessous de — 20° l'hydrate

$$NaO, CO^2, 15 HO.$$

A la température ordinaire se déposent des cristaux contenant 62,85 pour 100 d'eau ou

$$NaO, CO^2, 10 HO$$ (1).

Au-dessus de 34°, l'évaporation donne un produit solide qui, suivant les uns, est le carbonate de soude anhydre, suivant d'autres, le monohydrate

$$NaO, CO^2, HO$$ (2),

et, suivant quelques-uns, le bihydrate

$$NaO, CO^2, 2 HO.$$

(1) Berzélius, *Traité de Chimie*, édition française Firmin-Didot; 1847, t. III, p. 225.

(2) C. Marignac, *Recherches sur les formes cristallines et la composition chimique de divers sels* (*Annales des Mines*, 5e série, t. XII, p. 55; 1857).

Les solutions sursaturées, dans des conditions spéciales, ou les solutions qui renferment avec le carbonate de soude des sels étrangers tels que le sulfure de sodium, le carbonate de potasse, etc., laissent cristalliser des hydrates différents tels que

$NaO, CO^2, 8HO$ (Berzelius),
$NaO, CO^2, 7HO\,a$ (Lœwel)[1],
$NaO, CO^2, 7HO\,b$ (Lœwel),
$NaO, CO^2, 6HO$,
$NaO, CO^2, 5HO$,
....

L'attention a depuis longtemps été attirée sur la propriété que possèdent les cristaux de soude de s'effleurir à l'air. L'une des premières et des plus précises observations est due à Watson, qui vit que l'hydrate $NaO, CO^2, 10HO$ demeure inaltéré si, à une température de 14°,4, le point de rosée de l'air tombe à + 8°,9. Mais dès que la température s'élève ou que le point de rosée s'abaisse, le sel commence à s'effleurir ([2]). Cette indication antérieure à 1839 est tout à fait remarquable.

Berzelius a suivi très attentivement l'efflleurissement des divers hydrates du carbonate de soude. Il a vu que l'hydrate $NaO, CO^2, 10HO$ s'effleurit dans l'air et se réduit en une poudre blanche qui perd rarement plus de 5 atomes d'eau. Le reste est expulsé du sel farineux à 100°.

Berzelius avait obtenu par fusion des cristaux de soude des composés définis renfermant 8,5 et 1 atome d'eau. Le premier s'effleurit à l'air *en perdant ordinairement 3 atomes d'eau*. Le second *ne s'effleurit pas à l'air si celui-ci n'est très sec et chaud*. Enfin le dernier, *exposé à*

([1]) Lœwel, *Observations sur la sursaturation des solutions salines* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIII, p. 337; 1851).

([2]) H. Watson, *Absorption de l'eau par les sels efflorescents* (*Philosophical Magazine*, t. XII, p. 130; 1838).

l'air, en attire l'humidité jusqu'à concurrence de 5 atomes.

3. On suit très aisément, au moyen de la méthode du point de rosée, ce que deviennent les tensions de dissociation à mesure que le carbonate de soude se déshydrate.

Déshydratation de la solution de carbonate de soude, à la température ordinaire et en présence d'un cristal de NaO, CO^2, 10HO.

			Tension à + 20°.
			mm
Solution saturée, environ		....	16,0
NaO, CO^2 + 8,95 HO +	à peine effleuri	...	10,0
» 8,05 »	plus effleuri	......	10,1
» 3,06 »	très effleuri	......	10,1
» 0,95 »	»	......	3,7
» 0,26 »	»	......	2,5
» 0,03 »	»	......	3,5

Déshydratation de la solution de carbonate de soude au-dessus de 40°.

Une solution de carbonate de soude a été mise à évaporer à l'étuve à une température supérieure à + 40°. Il s'est fait des croûtes cristallines qui ont été recueillies, analysées, puis on les fait effleurir sur la chaux à la température ordinaire.

	Tension à + 20°.
	mm
NaO, CO^2 + 2,68 HO	10,46
» 1,40 »	10,25
» 0,905 »	4,0
» 0,56 »	3,3
» 0,45 »	3,9
» 0,09 »	3,7

4. Interprétons les expériences qui précèdent.

L'hydrate NaO, CO^2, 10HO se déshydrate en engendrant le monohydrate NaO, CO^2, HO. Ce dernier se transforme en sel anhydre sans autre intermédiaire. La constitution du sel normal devra donc être écrite

NaO, CO^2, HO, 9HO.

Le monohydrate, dont l'existence se trouve ainsi démontrée, est un composé peu connu. Il se prépare sans difficulté en recueillant les croûtes cristallines qui se produisent par l'évaporation à 40° de la solution de carbonate de soude. Mais il est imprégné d'eaux mères qui, à la température ordinaire, ne tardent pas à se concréter par l'action des poussières de l'air. Si l'on effectue la dessiccation à 40°, l'action des germes cristallins de carbonate de soude, $NaO, CO^2, 10HO$, n'est point à redouter, mais le monohydrate s'effleurit et se transforme en sel anhydre. Ainsi, la plupart des chimistes qui ont analysé ce produit l'ont regardé, les uns comme l'hydrate $NaO, CO^2, 2HO$, les autres comme le sel anhydre.

Les tensions de vapeur varient comme il suit avec la température :

Température.	$NaO, CO^2 10HO$.	Tension en millimètres de mercure.
°	mm	
10 environ...	4,6	Solution saturée normale
15 » ...	6,9 (8,85 Watson)	$11^{mm},0$
20 » ...	10,3	$16^{mm},0$
25 » ...	14,7	
30 » ...	»	$25^{mm},2$

La tension de dissociation des cristaux de soude, $10^{mm},3$ à $+20°$ ou $\frac{10,3}{17,4} = 0,59$ par rapport à l'eau, rend compte de leur efflorescence. Celle-ci doit d'ailleurs, ainsi que l'a vu Watson, s'effectuer par intermittence chaque fois que l'état hygrométrique de l'air tombe au-dessous de 0,59 à 20° ou 0,55 à 15° (0,69 d'après Watson).

II.

AZOTATE DE CHAUX.

5. L'azotate de chaux cristallise ordinairement avec 4 équivalents d'eau (¹). Millon a vu se produire un autre

(¹) MARIGNAC, *Recherches sur les formes cristallines et la composition chimique de divers sels* (*Annales des Mines*, t. IX, p. 28).

hydrate auquel il a attribué la composition

$$CaO, AzO^5, 3,5HO$$ (¹).

M. Gernez a déterminé les conditions dans lesquelles se produit ce composé et lui a assigné sa véritable formule

$$CaO, AzO^5, 8HO$$ (²).

6. Voici les données numériques exprimant la tension maximum des différents systèmes constitués par le nitrate de chaux et l'eau.

I. — *Déshydratation de la solution de nitrate de chaux en l'absence de germes cristallins.*

1° A la température de + 30°.

			Tension en millimètres de mercure	
			mesurée.	calculée [3]
			mm	mm
Eau pure		....	31,5	»
CaO, AzO^5 +	25,43 HO	entièrement liquide...	27,3	27,6
»	22,29 »	» ...	26,6	27,0
»	19,15 »	» ...	25,6	26,3
»	16,01 »	» ...	25,2	25,2
»	12,87 »	» ...	23,7	23,7
»	9,76 »	» ...	20,7	21,1
»	6,58 »	» ...	15,6	16,3
»	4,56 »	solution visqueuse....	8,9	9,5
»	3,01 »	matière presque vitreuse	1,7 (?)	»

(¹) *Recherches sur l'acide nitrique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. VI, p. 90).

(²) D. Gernez, *Troisième Mémoire sur les solutions sursaturées* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 2ᵉ série, t. VIII, p. 46).

(³) Le calcul a été fait en supposant que chaque gramme d'azotate de chaux ajouté à 100gr d'eau abaisse la force élastique de la dissolution de 0mm,110 à 30° et de 2mm,5 à 100°.

A ce degré de concentration, la masse, devenue vitreuse et presque solide, émet et absorbe la vapeur d'eau par la surface seulement.

L'homogénéité de la substance s'établit mal, les mesures deviennent peu précises.

2° A la température de 100°.

	Tension en millimètres de mercure mesurée.	Tension en millimètres de mercure calculée.
	mm	mm
CaO, AzO^5 + 41,2 HO, entièrement liquide..	697	715
» 15,9 » » ...	623	617
» 9,1 » » ...	517	510
» 6,5 » » ...	417	411
» 3,9 » » ...	263	290
» 2,8 » » ...	158	»
» 2,6 » solide et liquide......	144	»
» 1,3 » »	143	»
» 0,7 » »	143	»
» 0,09 » tout solide...........	15	»

II. — *Déshydratation de la solution de nitrate de chaux en présence d'un cristal de* $CaO, AzO^5, 4HO$ *pur.*

7. J'ai été amené à reconnaître que la plupart des nitrates de chaux que l'on a entre les mains sont plus ou moins mélangés d'hydrates accidentels, qui, ainsi que le montre M. Gernez, subsistent fort longtemps associés à l'hydrate normal. Pour avoir ce dernier à l'état de pureté, j'abandonne à une température inférieure à + 40° du nitrate de chaux cristallisé, et j'étends d'eau jusqu'à ce que quelques cristaux seulement demeurent sans se dissoudre. Les hydrates accidentels plus solubles se dissolvent les premiers. Les derniers cristaux sont formés d'hydrate normal pur, qui est le moins soluble de tous. Abandonnée ensuite à la cristallisation, la solution donne le sel normal pur en trémies obliques ou losanges striés ressemblant au nitrate d'argent cristallisé.

			Tension à + 30°.
			mm
$CaO, AzO^5 -$	6,58 HO,	entièrement liquide, environ	15,6
»	6,27 »	partiellement solide........	13,1
»	4,58 »	»	13,1
»	4,38 »	»	13,3
»	3,90 »	entièrement solide..........	9,3
»	3,64 »	»	5,5
»	3,52 »	»	4,2
»	2,80 »	»	4,0
»	2,05 »	»	4,2
»	0,95 »	»	4,4

III. — *Déshydratation de la solution du nitrate de chaux en présence d'un cristal de l'hydrate de M. Gernez.*

8. La solution sursaturée a été traitée conformément aux indications de M. Gernez, contenues dans le Mémoire déjà cité. Elle s'est prise vers 0° en une masse de cristaux rayonnés, imprégnés d'eau mère. Celle-ci se trouve à l'état de sursaturation par rapport à l'hydrate normal. Elle représente, par rapport à l'hydrate de M. Gernez, la solution saturée. Je propose, pour abréger, de l'appeler *solution saturée de deuxième ordre*.

Le système a été placé sous une cloche desséchée par l'acide sulfurique à une température comprise entre 20° et 30° et à l'abri des germes cristallins contenus dans l'air. Il s'est effleuri, et l'on a suivi les progrès de la dissociation en mesurant, à diverses époques, la tension de la vapeur d'eau émise à la température de + 30°.

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée de deuxième ordre..........	9,3
Produit solide partiellement effleuri..........	3,6
» plus effleuri..................	3,5
» très effleuri..................	3,5

IV. — *Déshydratation de la solution de nitrate de chaux en présence d'un cristal de l'hydrate* $CaO, AzO^5, 2HO$.

9. Outre l'hydrate normal et l'hydrate de M. Gernez, il existe un troisième hydrate défini distinct. Je le prépare en chauffant à l'ébullition la dissolution de nitrate de chaux jusqu'au moment où des pellicules vitreuses se forment à sa surface. On laisse ensuite refroidir, à l'abri des germes de l'air. Il se sépare, après refroidissement, une portion solide au milieu d'un liquide très visqueux. Ce dernier se trouve sursaturé par rapport à l'hydrate de M. Gernez et à l'hydrate normal. L'ensemencement dans le liquide visqueux de l'hydrate de M. Gernez détermine lentement la cristallisation partielle ou totale de la masse, sans produire l'opacité. L'ensemencement d'un cristal de l'hydrate normal entraîne ensuite une nouvelle cristallisation et l'opacité du produit. Il produit d'emblée les mêmes phénomènes quand on le fait agir directement sur la sursaturation primitive. Je propose d'appeler, pour abréger, *solution saturée de troisième ordre* le système dont je viens d'indiquer la préparation et les propriétés.

J'ai cherché à déterminer par l'analyse la composition des cristaux qui se forment dans cette circonstance.

La grande viscosité de l'eau mère qui les imprègne ne permet pas de les isoler dans un état propre aux déterminations. Cependant, j'ai trouvé qu'ils contenaient moins de 3 équivalents d'eau. Ces résultats, joints à leur mode de formation et à leurs propriétés générales, me font penser que ce composé représente l'hydrate $CaO, AzO^5, 2HO$.

J'ai cherché à faire effleurir ce composé en le plaçant sous une cloche desséchée par l'acide sulfurique et à l'abri des germes de l'air. Il s'est fait lentement à sa surface une croûte effleurie, mais le fond est demeuré, même après fort longtemps, liquide et vitreux. Il n'a pas été possible d'at-

teindre l'homogénéité. Quoi qu'il en soit, on a observé la succession des tensions suivantes, à la température de $+30^{\circ}$:

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée de troisième ordre, environ..	5,6
Croûte effleurie à la surface................	2,7
» plus effleurie........................	2,9
» encore plus effleurie................	2,7

V. — *Déshydratation de la solution de nitrate de chaux en présence de cristaux mixtes.*

10. 1° Hydrate normal et hydrate de M. Gernez mélangés.

	Tension à $+30^{\circ}$ en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée de deuxième ordre, environ .	9,3

Rupture par un cristal d'hydrate normal.

Après 48 heures..........................	5,85
Produit effleuri..........................	5,7
» plus effleuri........................	4,4
» »	4,4
» »	3,8
» très effleuri........................	3,4
» »	3,3

2° Hydrate normal et $CaO, AzO^5, 2HO$ mélangés.

	Tension à $+30^{\circ}$ en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée de troisième ordre..........	5,6

Rupture par un cristal d'hydrate normal.

Huit jours après	6,4
Cristaux plus effleuris	4,5
» »	4,4
» très effleuris	2,7
» »	2,5
» »	1,3

VI. — *Hydratation du nitrate de chaux anhydre.*

11. Le nitrate de chaux pur a été d'abord exposé à la température de 170° jusqu'à poids constant. Il a été ensuite hydraté, soit par l'addition directe d'eau liquide, soit par séjour sous une cloche humide. De nombreuses expériences ont été faites qui offrent, au premier abord, une grande confusion. Elles se résolvent finalement en trois groupes. Voici un type de chacun des groupes :

1° L'hydratation a été faite en évitant soigneusement l'accès des germes cristallins.

La température ne s'est pas abaissée au-dessous de 18°.

	Tension à + 30° en millimètres de mercure.
	mm
$CaO, AzO^5 +$ 0,05 HO, sec, environ	2,9
» 0,57 » »	2,9
» 1,14 » »	2,2
» 2,20 » »	5,4
» 2,80 » humide	5,3

Le système est en sursaturation. Rupture par un cristal de l'hydrate de M. Gernez. La masse se solidifie sans devenir opaque.

	mm
$CaO, AzO^5 +$ 2,85 HO tout solide	9,4
» 4 » partiellement liquide.	9,3

Le système est encore en sursaturation. Rupture par un cristal de l'hydrate normal. La masse devient opaque.

		mm
$CaO. AzO^5 + 4,00 HO$, tout solide..........		13,2
»	5,30 » solide et liquide......	13,1

2° L'hydratation a été faite en évitant soigneusement les germes de l'air. La température est descendue dans le voisinage de 0°.

		mm
$CaO, AzO + 0,05 HO$, sec, environ..........		3,4
»	0,50 » »	3,4
»	1,37 » »	3,5
»	2,95 » humide..............	9,6
»	3,54 » »	9,7
»	3,68 » »	9,0

A ce moment, on essaye l'action des germes cristallins sur le système, il n'est point modifié par l'hydrate de M. Gernez. Il devient opaque et solide par l'action d'un cristal de l'hydrate normal. On continue l'hydratation.

		mm
$CaO, AzO^5 + 4,50 HO$, sec.................		13,1
»	5,60 » humide..............	13,1

3° Expérience semblable à la précédente.

La seule différence est que le sel, après dessiccation à 170°, avait longuement séjourné dans le laboratoire sous une cloche contenant de l'acide sulfurique.

		mm
$CaO, AzO^5 + 0,05 HO$, sec, environ.........		4,5
»	1,01 » »	4,2
»	1,80 » »	4,4
»	4,04 » humide..............	13,2
»	5,60 » »	13,7

Le système n'est pas sursaturé.

12. Interprétons maintenant les expériences qui précèdent.

L'existence des trois composés différents est attestée

par l'examen des tensions de dissociation et la formation de solutions saturées de trois ordres. Ces composés sont :

1° L'hydrate normal	....	$CaO, AzO^5, 4HO$
2° » étudié par M. Gernez	. .	$CaO, AzO^5, 3HO$
3° Un nouvel hydrate	....	$CaO, AzO^5, 2HO$

Ces composés se produisent à volonté par refroidissement convenable dans des solutions convenablement concentrées.

Les variations que présentent la déshydratation des solutions de nitrate de chaux et l'hydratation du sel anhydre sont sous la dépendance des germes cristallins ambiants et préexistants.

Elles dépendent aussi de la température. Ainsi l'eau, ajoutée au sel anhydre, forme une solution qui tend à se concentrer. A des limites données se produisent spontanément des hydrates dont la nature varie avec la température et règle la suite ultérieure des phénomènes. Toutes ces particularités rentrent dans la classe des faits de sursaturation si bien étudiés autrefois par M. Gernez.

Il en est de même des phénomènes que présentent les cristallisations mixtes. On sait que les cristaux qui naissent dans les liquides sursaturés, sans rompre l'état de sursaturation, deviennent opaques quand on les touche avec un fragment du sel normal. Ce changement tient, ainsi que l'a démontré M. Gernez, non à une modification des cristaux eux-mêmes, mais à la cristallisation de l'eau mère interposée. En chauffant convenablement, il a montré les cristaux primitifs inaltérés.

Cette constitution des cristallisations mixtes est confirmée pleinement par l'examen de leurs tensions de dissociation. Celles-ci attestent dans le produit solide la coexistence et la persistance des deux hydrates mélangés.

Les tensions maxima varient comme il suit avec la température :

Température.	Solutions saturées normale.	de 2e ordre.	de 3e ordre.	Hydrates à 4HO.	3HO.	2HO.
o	mm	mm	mm	mm	mm	mm
10......	4,8	3,35	»	1,1	»	»
15......	6,5	4,7	»	»	1,0	»
20......	8,7	5,2	2,9	1,9	»	»
25......	10,5	»	4,5	»	»	»
30......	13,1	9,3	5,6	4,4	3,6	2,7
35......	22,0	»	»	7,3	»	»
40......	22,0	14,3	»	9,6	6,1	»

La faible tension de dissociation à $+20^{\circ}$ des hydrates montre pourquoi ces composés ne s'effleurissent pas à la température ordinaire.

L'hydrate normal engendre une solution saturée dont la tension maximum est $8^{mm},7$ environ à 20°, soit $\frac{8,7}{17,4} = 0,50$ comme tension relative.

Il sera donc faiblement déliquescent.

Les autres hydrates le seront beaucoup plus.

La déliquescence du nitrate de chaux anhydre est variable. Elle dépend de la nature des poussières atmosphériques et des conditions de température.

III.

SULFATE DE SOUDE.

13. Le sulfate de soude, dans les conditions ordinaires, cristallise avec 56,76 pour 100 d'eau ([1]), soit

$$NaO, SO^3, 10HO.$$

Évaporée au-dessus de 33°, la dissolution abandonne

([1]) Berzelius, *Traité de Chimie*, traduction française Esslinger, Firmin-Didot, t. III.

des cristaux qui sont habituellement considérés comme formés de sulfate de soude anhydre. M. J. Thomsen les regarde comme du monohydrate

$$NaO, SO^3, HO.$$

Dans les solutions sursaturées se forment d'autres hydrates

$NaO, SO^3, 8HO$ (Ziz.-Faraday-Berzelius).
$NaO, SO^3, 7HO$ [Lœwel (1), Marignac (2)].

La propriété de s'effleurir à l'air que possède le sulfate de soude a depuis longtemps attiré l'attention des chimistes. Mitscherlich faisait en 1844 l'observation suivante : « Si l'on place des cristaux de sulfate de soude hydraté dans le vide barométrique à $+9°$, la colonne mercurielle subit une dépression de 2 lignes et demie, parce qu'une portion de l'eau combinée prend l'état gazeux, tandis que l'eau pure produirait une dépression de 4 lignes. »

D'où il concluait que la force d'affinité de l'eau pour le sulfate de soude, à cette température, était mesurée par la pression d'une colonne de mercure de 1 ligne et demi de hauteur, ou environ $\frac{1}{16}$ de livre par pouce carré.

Berzelius indique que le sulfate de soude à 10HO s'effleurit à l'air, en perdant 55,76 pour 100 ou 10 atomes d'eau.

M. W. Müller-Erzbach a vu que l'eau contenue dans cet hydrate partait avec une vitesse constante presque jusqu'à dessiccation complète.

---

(1) H. Lœwel, *Observations sur la sursaturation des dissolutions salines* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 62, et t. XXXIII, p. 331).

(2) E. Marignac, *Recherches sur la forme cristalline et la composition chimique de divers sels* (*Annales des Mines*, 5e série, t. XII, p. 45).

I. — *Déshydratation du sulfate de soude normal* $NaO, SO^3, 10HO$.

			Tension à + 15° en millimètres de mercure.
			mm
14. NaO, SO^3 + 10,57 HO.	Cristaux	humides, envir.	12,0
» 9,86 »	»	secs	9,7
» 7,11 »	»	effleuris	9,7
» 0,88 »	»	»	9,5
» 0,08 »	»	»	7,5

II. — *Déshydratation du sulfate de soude au-dessus de 33°.*

15. On a évaporé une solution de sulfate de soude à une chaleur modérée, de façon que la température ait été constamment comprise entre 40° et 70°. Il s'est formé à la surface des croûtes cristallines.

Elles ont été recueillies, pulvérisées et abandonnées sur l'acide sulfurique où elles se sont effleuries en présentant la succession des tensions suivantes :

	Tension à + 20° en millimètres de mercure.
	mm
NaO, SO^3 + 1,71 HO	10,5
» 0,23 »	10,6
» 0,01 »	9,9

III. — *Déshydratation du sulfate de soude à la température de* 100°.

16. A cette température, le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau est fondu. Il se mélange par les progrès de la déshydratation d'une partie solide; finalement il devient totalement solide. La tension de vapeur, d'abord constante et voisine de celle de l'eau pendant la période de saturation, s'annule enfin sans présenter de degré intermédiaire qui puisse faire soupçonner un composé défini.

IV. — *Déshydratation de la solution saturée de deuxième ordre.*

17. Du sulfate de soude pur a été abandonné quelque temps à 40°. Après refroidissement il se présente sous la forme d'un produit partiellement cristallisé et d'un produit surnageant. Le produit solide paraît identique avec le produit de Lœwel. Le liquide est en sursaturation. L'addition d'un cristal de $NaO, SO^3, 10HO$ détermine la solidification et l'opacité de toute la masse. Je propose, pour abréger, d'appeler ce système *solution saturée de deuxième ordre*.

J'ai cherché, sans réussir, à déshydrater la solution saturée du deuxième ordre en évitant la production de l'hydrate normal. Cet insuccès n'a rien de surprenant, étant données l'abondance et la diffusion du sulfate de soude dans les poussières atmosphériques.

La déshydratation a porté dans tous les cas sur la solution de deuxième ordre modifiée et rendue opaque par le contact d'un cristal à 10 équivalents d'eau. M. Gernez a montré que ce phénomène est dû à la cristallisation de l'eau mère interposée, mais que les cristaux à 7HO demeurent inaltérés et reparaissent, si l'on chauffe au-dessus de 33°. J'ai observé un fait semblable en soumettant à la dessiccation la masse ainsi opacifiée.

La couche extérieure de sulfate de soude normal s'effleurit très vite et se transforme en une poussière d'où se dégagent, quand on pulvérise, des cristaux d'un éclat gras qui ne s'effleurissent qu'en second lieu.

Les tensions observées ont été les suivantes :

	Tension à + 20° en millimètres de mercure.
	mm
$NaO, SO^3 + 8,93HO$, sel normal effleuri	14,0
Solution saturée de deuxième ordre, même composition	15,0

Rupture par un cristal de sel normal.

Tension observée après 24 heures...	16,4
» 48 » ...	16,0
» 8 jours....	13,9
Sel effleuri........................	13,9
» plus effleuri..................	10,9
» »	10,8
» presque anhydre...............	11,0

18. L'ensemble de ces résultats doit être ainsi interprété :

Le sulfate de soude normal présente à 15° les caractères d'un corps nettement défini. Il s'effleurit à la température ordinaire en donnant directement le sel anhydre, ce qui prouve qu'il renferme toute son eau en un seul bloc. Il cesse d'exister comme composé défini au-dessus de 33°.

Un autre hydrate se produit dans les dissolutions amenées à cristalliser au-dessus de 33°. Il constitue des croûtes cristallines généralement mélangées, après refroidissement, d'hydrate normal ou de sel anhydre. Il s'effleurit, mais moins rapidement que le sel normal. Il ne paraît plus exister à 100°. Le même hydrate se forme au-dessous de 33° dans les solutions concentrées à l'abri des poussières de l'air. Il est caractérisé par la propriété qu'il possède de donner avec l'eau une solution (saturée de deuxième ordre) avec une tension maximum propre, et à l'état de sursaturation vis-à-vis de $NaO, SO^3, 10HO$. Ce composé n'a point été obtenu pur de façon à être analysé, mais tous ses caractères l'identifient avec l'hydrate $NaO, SO^3, 7HO$ de Lœwel.

La transformation de la solution saturée de deuxième ordre en la solution normale s'effectue avec augmentation de la tension maximum. Cette augmentation se produit même quand la quantité d'eau contenue dans le système est insuffisante pour faire la solution saturée normale et correspondant à peine à la reconstitution de l'hydrate

$NaO, SO^3, 10HO$. Mais, après un temps suffisant, la rétrogradation de la tension maximum a lieu, et ramène celle-ci à une valeur qui coïncide avec la tension de dissociation de l'hydrate normal.

La masse cristalline ainsi préparée s'effleurit dans une atmosphère sèche. Le départ de l'eau se fait en deux temps correspondant, le premier à la dissociation de l'hydrate à 10HO, le second à la dissociation de l'hydrate à 7HO. La tension de la vapeur émise varie à peu près comme il suit :

Température.	Sels à 10HO.	Sels à 7HO.	Solution saturée normale.	Solution saturée de deuxième ordre.
°	mm	mm	mm	mm
0	3,8	»	»	»
5	5,2	»	»	5,5
10	7,0	»	8,7	8,0
15	9,7	7,0	12,0	10,8
20	13,9	10,5	15,7	15,0
25	19,0	16,1	20,0	19,1
29	24,0	»	»	»
30	»	22,3	24,8	23,8

IV.

SULFATE DE CHAUX.

19. MM. Precht et Kraut [1] ont sans succès cherché à déterminer la tension de dissociation du gypse à 100°.

Ils employaient l'appareil de Gay-Lussac, modifié par Hoffmann, et portaient à 100° dans le vide des poids variables de gypse $CaO, SO^3, 2HO$. Ils ont vu de cette manière que, plus le poids de l'hydrate employé était fort, plus la tension était élevée et plus le temps nécessaire à

[1] H. Precht et K. Kraut, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 129; 1875).

l'établissement de l'équilibre était considérable. C'est ce qui résulte du Tableau suivant :

Poids de gypse.	Durée de l'expérience.	Tension de vapeur à 100°.
mg	h m	mm
4,2	2.15	13,4
13,6	3.30	35,6
21,0	2.45	50,8
29,5	5,10	67,7
50,4	4.20	94,2
74,9	6.05	140,0
103,6	5.30	170,8
133,2	6.00	205,8
184,7	9.00	251,2
342,7	9.10	351,2
543,7	10.00	417,2
776,5	10.00	474,0
921,3	11.00	507,2
1000,0	14.00	519,1

MM. Precht et Kraut s'appuient sur ces expériences pour contester l'exactitude des lois de la dissociation telles que les a énoncées M. Debray.

M. Le Chatelier a observé, pendant l'échauffement du gypse réduit en poudre, deux temps d'arrêt dans l'ascension du thermomètre. Ces arrêts correspondraient, pour la série des phénomènes de dissociation, à l'ébullition dans les liquides et indiqueraient deux hydrates distincts. Pour déterminer la composition de ces hydrates, il chauffe 10gr de gypse à 155°.

La perte de poids est

	h m	gr
Après	0.15	0,66
»	0.30	1,36
»	0.45	1,52
»	1.00	1,56
»	1.15	1,56

Le produit qui reste contient $CaO, SO^3, \frac{1}{2} HO$. Chauffé à 200°, il perd :

Après 0.00 h m	1,56 gr
» 0.15	1,78
» 0.30	1,98
» 0.45	1,98
» 1.00	2,08

Le résidu ne contient plus d'eau.

Il existerait donc deux hydrates de sulfate de chaux :

Le gypse	$CaO, SO^3, 2HO$
L'hydrate	$CaO, SO^3, \frac{1}{2}HO$

Hydratation du sulfate de chaux anhydre.

20. Du gypse cristallisé en fer de lance a été déshydraté totalement par exposition à l'étuve, au-dessus de 200°. Il a été ensuite placé sous une cloche humide et l'on a suivi les progrès de son hydratation.

	Tension à + 20°.
	mm
$CaO, SO^3 + 0,15\,HO$, inférieure à	1,0
» 0,35 » »	1,0
» 0,42 » »	1,0
» 0,60 » environ	9,4
» 0,74 »	12,0
» 1,47 »	9,9
» 1,60 »	10,5

Déshydratation du gypse ou du plâtre.

1° A la température de + 20°.

		Tension en millimètres de mercure.
		mm
I.	Bloc de plâtre ayant fait prise récemment, $CaO, SO^3 + 3,19\,HO$, environ	17,0
II.	Même produit après dessiccation à l'air libre, $CaO, SO^3 + 2,20\,HO$	15,3
III.	Même produit après un court séjour à 40°, $CaO, SO^3 + 1,98\,HO$	2,8
IV.	Même produit laissé quinze jours dans un flacon fermé, $CaO, SO^3 + 1,98\,HO$	5,2

	Tension en millimètre de mercure.
V. Sélénite bien cristallisée, réduite en poudre fine, $CaO, SO + 2,03 HO$..........	9,8
VI. Produit récemment déshydraté à $+30°$, $CaO, SO^3 + 1,20 HO$..................	6,1
VII. Plâtre récent, $CaO, SO^3 + 0,6 HO$......	9,4

	Tension inférieure à
	mm
VIII. Gypse desséché à 170°, $CaO, SO^3 + 0,47 HO$.	1,0
IX. » » $CaO, SO^3 + 0,08 HO$.	1,0

2° A la température de 100°.

I. Gypse cristallisé, finement pulvérisé :

		mm
Tension observée après	quatre heures..	450
» »	un jour........	600
» »	deux jours.....	690
» »	trois »	716

On admet que l'équilibre est établi.

Exhaustion.

II. L'équilibre a paru être rétabli, après quatre jours, avec la tension................. 684

Exhaustion.

III. L'équilibre a paru rétabli après six jours, avec la tension...................... 670

Exhaustion.

IV. La tension demeure fixe à............... 17,5

L'analyse du résidu donne $CaO, SO^3 + 0,49 HO$ pour sa composition.

3° A la température de 161°,5 environ :

$CaO, SO^3 + 0,49 HO$, à peu près............. 300
» 0,12 » » 292

21. L'existence de l'hydrate $CaO, SO^3, \frac{1}{2}HO$ est nettement définie. Ce composé paraît se dissocier régulièrement à des températures supérieures à 100°. Ses tensions de dissociation ont été déterminées entre 100° et 161°,5 par la méthode chimique, c'est-à-dire d'une façon très approximative.

Température.	Tension en millimètres de mercure.
100° environ	17,5
114	28
124	44,5
148	167
161,5	300

Quant à l'hydrate $CaO, SO^3, 2HO$, les phénomènes qu'il présente nécessitent une discussion approfondie.

Les tensions observées à la température de 20° ne représentent certainement pas la dissociation du gypse; celui-ci ne s'effleurit pas à la température ordinaire, même sur l'acide sulfurique. Il commence à émettre de la vapeur d'eau vers 75° seulement, température à laquelle j'ai pu faire avec le gypse du plâtre faisant prise avec l'eau. Mais sa déshydratation ne s'opère qu'avec une lenteur très grande. Les tensions obtenues, fortes relativement dans les expériences I, II, V, VII, sont beaucoup plus faibles dans les expériences III, IV et VI. Comparées à la déshydratation, elles n'offrent aucune relation régulière avec la quantité d'eau totale. Elles ne présentent pas, en particulier, les variations qui correspondraient à l'existence d'un état d'hydratation intermédiaire entre le gypse et le sel et à un demi-équivalent d'eau. Leur caractère principal paraît être l'irrégularité.

Ces anomalies apparentes sont dues à la présence en quantité variable d'eau hygroscopique, comme le prouve l'expérience suivante :

Du gypse entièrement déshydraté à 200° a été placé sous une cloche humide, où il a repris de l'eau. Sa composition étant $CaO, SO^3 + 1,17HO$, sa tension de vapeur a été trouvée de $12^{mm},2$ à $+20°$. Il est alors placé sous une cloche desséchée par l'acide sulfurique.

La composition et la tension de vapeur à $+20°$ deviennent :

Après 24 heures.	$CaO, SO^3 +$	1,06	$3^{mm},8$
» 4 jours.	»	1,055	»
» 6 »	»	1,055	3,6

Ainsi, une portion de l'eau absorbée part, dès la température ordinaire, dans une atmosphère sèche, une autre partie résiste. Cette dernière est l'eau combinée. La première est l'eau hygroscopique. C'est à elle que sont dues les discordances observées dans les tensions de la vapeur d'eau émise.

Il paraît donc que le plâtre absorbe la vapeur d'eau par hygroscopie et que celle-ci se transforme secondairement en eau combinée. La transformation de l'eau hygroscopique en eau chimique se fait avec lenteur. On sait d'ailleurs que le plâtre peut demeurer quelque temps à l'air, avant d'être *éventé* et de cesser de faire prise avec l'eau.

En général, dans un échantillon donné, les deux variétés coexistent, ce qui rend compte de tous les phénomènes observés.

Les faits de ce genre ne sont pas particuliers au sulfate de chaux, mais se rencontrent avec d'autres composés, entre autres ceux qui ont été étudiés par MM. Naumann, Precht et Kraut. Ils ne sont pas en opposition avec les lois de la dissociation, comme l'ont cru ces chimistes, mais en sont entièrement distincts.

Les expériences à 100° de MM. Precht et Kraut n'ont point été suffisamment prolongées pour atteindre l'équilibre. Contrairement aux conclusions de ces auteurs, cet

état d'équilibre existe et se trouve situé entre 716^{mm} et 670^{mm}; mais il faut de trois à six jours pour l'obtenir.

V.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

22. Le sulfate de magnésie cristallise dans les conditions ordinaires avec 7 équivalents d'eau

$$MgO, SO^3, 7HO \ (a).$$

La solution saturée laisse déposer à 0° un hydrate

$$MgO, SO^3, 12HO.$$

Si la cristallisation se fait à chaud, au-dessus de 40°, on obtient (¹)

$$MgO, SO^3, 6HO.$$

Le même sel prend naissance dans les solutions sursaturées, refroidies aux environs de + 30° (²).

Un plus grand refroidissement donne un sel contenant, comme le sel normal, 7 équivalents d'eau, mais différent par sa solubilité et sa forme cristalline, qui est un rhomboèdre,

$$MgOSO^3, 7HO(b).$$

Enfin, d'après M. Lecoq de Boisbaudran, on pourrait produire dans les solutions sursaturées concentrées une seconde modification contenant 6 équivalents d'eau (³).

La façon dont le sel hydraté se déshydrate par la chaleur a fait l'objet d'un certain nombre de recherches.

(¹) HAIDINGER, *Annales de Poggendorff*, t. VI, p. 191; 1826. — MITSCHERLICH, *Traité de Chimie*, t. II, p. 151; 1845.

(²) H. LŒWEL, *Observations sur la sursaturation des solutions salines*. Quatrième Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLIII, p. 405; 1855). — C. MARIGNAC, *Recherches sur la forme cristalline et la composition chimique de divers sels* (*Annales des Mines*, 5ᵉ série, t. XII, p. 50).

(³) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVIII, p. 260; 1869.

Millon (1) a vu que le sel à 7 équivalents d'eau, porté à 40° dans une atmosphère saturée d'humidité, perd 2 équivalents d'eau et devient $MgO, SO^3, 5HO$. Dans une atmosphère sèche, la perte va plus loin, même par une température qui ne dépasse pas 30° à 35°.

Le sel abandonne alors 5 équivalents d'eau et se trouve représenté par $MgO, SO^3, 2HO$.

Cette déshydratation se fait avec une grande lenteur à 30°. Elle est beaucoup plus rapide à 100°, mais conduit aussi au sulfate à 2 équivalents d'eau. De 110° à 115°, il s'échappe encore $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau. De 140° à 180°, la perte s'accroît encore et le sel devient MgO, SO^3, HO. A 200° la déshydratation est complète.

M. Wiedemann a cherché à déterminer la tension de dissociation du sulfate de magnésie hydraté. Ses essais ont porté sur huit échantillons ayant séjourné dans le vide sur l'acide sulfurique, mais il ne donne pas d'analyse (2). Voici ses résultats :

Première série.

Température.	Tension en millimètres de mercure. I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
°	mm	mm	mm	mm	mm	
24,3.....	17,8	9,8	17,8	17,8	17,8	17,8
29,8.....	26,5	13,7	26,5	26,5	26,5	26,5
35,0.....	36	»	36	34,3	36	35,6
40,2.....	46,7	»	46,8	45,7	46	46,3
45,4.....	61,1	»	61,5	59,6	61,5	60,9
51,9.....	81,9	81,9	81,9	81,9	81,9	81,9
57,0.....	89	»	96	»	100	»
61,2.....	129,2	129,2	129,2	129,2	129,2	129,2
65,8.....	132,5	132,5	132,5	132,5	132,5	132,5
70,2.....	188,9	188,9	188,9	188,9	188,9	188,9

(1) Millon, *Recherches sur la constitution chimique des acides et des bases* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 134; 1845).

(2) Wiedemann, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff*, Jubelband, p. 479).

Seconde série.

Température.	Tension en millimètres de mercure. VI.	VII.	VIII.	Moyenne.
°	mm	mm	mm	
11,6..........	9,4	9,7	9,7	9,6
22,2..........	15,9	16	16	16
30............	28	28	28	28
40............	47,3	47,2	47,2	47,2
50............	76	75,5	75,5	75,7
60............	122,4	122,5	122,5	122,5
70,4..........	190,3	190,3	190,3	190,3
80............	276	276	276	276

On voit que la tension de dissociation de tous les échantillons de M. Wiedemann est identique, sauf celle du deuxième échantillon. Encore s'identifie-t-elle entre 30° et 52° avec les autres.

M. Müller-Erzbach a étudié la dissociation du même sel en employant la méthode indirecte de *la vitesse de dissociation*.

Il a trouvé que la première molécule d'eau part avec une vitesse beaucoup plus grande que les suivantes.

Ses résultats conduisent à $5^{mm},4$ pour la tension de dissociation du sulfate de magnésie ordinaire, au lieu de $14^{mm},9$ qui résulteraient des nombres de M. Wiedemann.

M. Richard Schulze a repris les expériences de M. Müller-Erzbach et conteste en partie les résultats de ce dernier. Il conclut que « la méthode de M. Müller-Erzbach est incertaine, et que les résultats qu'elle fournit varient avec les circonstances, et ne peuvent, en aucun cas, remplacer la méthode barométrique pour la détermination des tensions de vapeur absolues ou relatives [1] ». C'est absolument,

(1) C. Richard Schulze, *Sur l'eau de cristallisation de quelques*

et presque dans les mêmes termes, la conclusion à laquelle j'étais arrivé dans un Mémoire publié aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et antérieur de plusieurs mois à celui de M. Schulze [1].

23. Le dosage de l'eau contenue dans le sulfate de magnésie n'est pas sans difficulté. La méthode indiquée par les auteurs consiste à chauffer le sel au-dessous du rouge sombre. Elle ne m'a point donné de bons résultats. Je préfère transformer le sulfate de magnésie en magnésie, ce qui s'obtient en maintenant ce sel à la température du rouge blanc jusqu'à poids constant. Ce résultat s'obtient au bout de quelque temps en chauffant à la lampe à gaz à double courant.

J'ai employé le sulfate de magnésie du commerce après l'avoir fait recristalliser à froid.

Voici dans quel ordre se sont succédé les tensions pendant la déshydratation de ce produit :

1° A la température de + 20°.

				mm
MgO, SO^3 +	10,45	HO,	cristaux humides, environ..	15,9
»	10,09	»	» » ...	14,6
»	8,41	»	sel sec............	14,6
»	7,33	»	»	13,9
»	7,01	»	»	6,7
»	6,80	»	»	7,3
»	6,68	»	»	7,1
»	6,25	»	»	7,25
»	5,82	»	»	3,2
»	5,60	»	»	2,5
»	5,03	»	»	2,1
»	4,28	»	tension inférieure à	1,5

sels (*Annales de Poggendorff-Wiedemann*, nouvelle série, t. XXXI, p. 229).

(1) H. Lescœur, *Sur la vitesse de dissociation* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 931; 1886).

2° A la température de 60°.

				Tension en millimètres de mercure.
Solution saturée, environ			....	120^{mm}
MgO, SO + 7,30 HO, sel sec			....	120
»	6,05	» »	....	120
»	5,90	» »	....	89
»		» »	....	89
»	1,80	» »	....	89

L'émission de la vapeur se fait avec lenteur.

3° A la température de 80°.

MgO, SO + 4,50 HO approximativement.			280^{mm}
»	1,80	»	280
»	0,40	»	280

L'émission de la vapeur ne se fait plus que lentement.

24. On voit, à la température ordinaire, une première période de tension uniforme de $15^{mm},9$ à $13^{mm},9$ à 20°. Cette période correspond à la dissolution saturée et à un hydrate MgO, SO^3, $(7 + x)$ HO, sans doute le sel à 12 HO des auteurs.

Ce sel est voisin de la température à laquelle il cesse d'exister.

Il est incomplètement défini.

Viennent ensuite deux périodes qui correspondent aux hydrates MgO, SO^2, 7 HO et MgO, SO^3, 6 HO. Il ne se produit aucun autre hydrate défini dans la déshydratation du sulfate de magnésie normal. Les hydrates précédents cessent d'être définis, le premier vers 20°, le deuxième vers 45° et le dernier vers 80°. Ils se transforment en un système unique, présentant, bien que solide, la tension maximum de la solution saturée.

Il est clair que, sauf dans la deuxième expérience, M. Wiedemann a eu entre les mains le degré maximum

d'hydratation $MgO, SO^3, (7 + x) HO$. Dans la deuxième expérience seule, il a eu réellement affaire à l'hydrate $MgO, SO^3, 7 HO$. La plupart de ses déterminations se rapportent donc à la solution saturée en laquelle se transforment les systèmes précédents dès qu'on élève un peu la température. Tous les nombres de M. Wiedemann sont d'une exactitude absolue ; mais l'absence d'analyse empêche toute interprétation.

Les hydrates de sulfate de magnésie présentent la tension suivante :

Température.	Solution saturée.	$MgO, SO^3 (7 + x) HO$.	$MgO, SO^3, 7 HO$.	$MgO, SO^3, 6 HO$.
°	mm	mm	mm	mm
10...	8,0	7,6	3,4	»
20...	15,9	14,6	7,5	2,5
30...	28 (W.)	»	15,9	4,5
40...	47,2 (W.)	»	»	15
50...	75,7 (W.)	»	»	49
60...	122,5 (W.)	»	»	89
70...	190,3 (W.)	»	»	158
80...	276 (W.)	»	»	»

La tension de dissociation de l'hydrate $MgO, SO^3, 7 HO$ serait, d'après des recherches récentes de M. Frowein [1], $7^{mm},6$ à 20° et $17^{mm},4$ à 30°.

VI.

SULFATE DE ZINC.

25. Le sulfate de zinc cristallise à la température ordinaire à l'état de

$$ZnO, SO^3, 7 HO.$$

Haidinger [2], puis Mitscherlich [3] ont observé, quand

---

(1) P.-C.-F. Frowein, *La dissociation des sels hydratés* (*Revue de Chimie physique d'Ostwald et Van t'Hoff*, t. I, p. 13).

(2) Haidinger, *Annales de Poggendorff*, t. VI, p. 191 ; 1826.

(3) Mitscherlich, *Traité de Chimie*, t. II, p. 151 ; 1843.

la cristallisation a lieu au-dessus de 30°, la production d'un autre hydrate

$$ZnO, SO^3, 6HO.$$

On a signalé d'autres hydrates, avec 5 équivalents, 2 et 1 équivalents d'eau ([1]).

M. J. Thomsen ([2]), en étudiant la chaleur dégagée par l'hydratation du sulfate de zinc, conclut à l'existence d'hydrates avec 1, 3, 4, 6 et 7 molécules d'eau.

M. G. Wiedemann ([3]) a étudié la dissociation du sulfate de zinc hydraté. Il a mesuré entre 11°,5 et 88° la tension de la vapeur émise par six échantillons de ce sel amenés *à des états très divers d'effleurissement* par un séjour plus ou moins prolongé sur l'acide sulfurique.

Il a trouvé les tensions suivantes :

Première série.

Température.	I-III.
°	mm
16,5	7,3
22	12,6
30	20,2
34,5	28,5
40	44,2
45	57,5
50	73,1
55	90,6
60	113,9
66	145,5
70	170,8
75	221,2
78,8	258,5
85,5	376,4
88	427

([1]) A. Étard, *De la solubilité décroissante des sulfates* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 207; 1887).

([2]) J. Thomsen, *Recherches thermochimiques*.

([3]) G. Wiedemann, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff*. Jubelband, p. 481).

Seconde série.

Température.	Tension en millimètres de mercure. IV.	V.	VI.	Moyenne.
°	mm	mm	mm	mm
11,6 ...	6,6	5,5	5,3	5,8
20,2....	11	10	9,4	10,1
30......	21,2	20,4	19,3	20,3
40.....	43,1	44,1	»	43,6
50.....	75,1	73,8	73,9	74,6
60.....	118,4	116,4	115	116,6

M. Müller-Erzbach (¹) a employé, pour déterminer la tension de dissociation du même sel, la méthode indirecte *des vitesses de dissociation.*

Il a vu que, sur les 7 molécules d'eau, 5 partaient dès la température ordinaire avec une vitesse sensiblement uniforme. Une partie de la sixième molécule s'en va aussi; mais la septième, avec un léger excès d'eau, résiste au vide sec longtemps prolongé.

Il a trouvé pour valeur du rapport $\frac{h}{H}$, aux environs de 20°, 0,35 environ, ce qui donne 6^{mm},1 pour la tension de dissociation du sel hydraté à cette température. Ces résultats s'éloignent beaucoup de ceux de M. Wiedemann qui conduisent, pour la même tension, à la valeur de 10^{mm} environ.

Les expériences de M. Müller-Erzbach ont été attaquées par M. R. Schulze. Celui-ci, ayant repris les recherches en employant la méthode même de la *vitesse de dissociation,* a obtenu des résultats différents. Il conteste les conclusions de M. Müller-Erzbach et démontre l'inexactitude de sa méthode (²).

(¹) W. Muller-Erzbach, *La dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff-Wiedemann*, nouvelle série, t. XXVI, p. 417).

(²) C. Richard-Schulze, *Sur l'eau de cristallisation de quelques sels* (*Annales de Poggendorff-Wiedemann,* nouvelle série, t. XXXI, p. 229).

26. J'ai employé le sulfate de zinc pur du commerce. Son analyse a été faite en calcinant à la lampe à double courant et transformant en oxyde de zinc.

Les tensions observées à + 20° ont été les suivantes :

		mm
Cristaux humides, environ		15,3
$ZnO, SO^3 + 6,95\,HO$, secs		9,1
» 5,30 »	effleuris	9,2
» 2,20 »		8,7
» 1,80 »		9,0
Environ ZnO, HO, tension inférieure à		1

Deux hydrates seulement se montrent avec le caractère défini.

L'hydrate ordinaire $ZnO, SO^3, 7\,HO$ présente entre 10° et 70° à peu près les tensions suivantes [1] :

°	mm	mm	
10	4,9	5,2	(d'après M. Wiedemann).
20	9,1	10,0	
30	18,9	20,2	
40	»	44,2	
50	»	73,1	
60	»	113,9	
70	»	170,8	

Le sulfate de zinc ordinaire, possédant à + 20° une tension de dissociation de $9^{mm},1$ environ, soit par rapport à la tension maximum de l'eau $\frac{9,1}{17,4} = 0,52$, se trouve à la limite des sels efflorescents.

Il n'est point déliquescent, parce que sa solution saturée présente une tension élevée, $15^{mm},3$ à 20° ou $\frac{15,3}{17,4} = 0,88$, par rapport à la tension maximum de l'eau.

---

[1] *Voyez* aussi P.-C.-F. Frowein, *La dissociation des sels hydratés* (*Revue de Chimie-Physique d'Ostwald et Van t'Hoff*, t. I, p. 13).

VII.

SULFATE DE CUIVRE.

27. La dissociation du sulfate de cuivre a été, de la part de M. Naumann, l'objet de recherches consignées au *Bulletin de la Société chimique de Berlin* [1]. Ce chimiste se servait simplement de l'appareil de Gay-Lussac modifié par M. Hoffmann, pour la détermination des densités de vapeur. Le tube barométrique était rempli de mercure sans air, ni humidité, retourné sur la cuve à mercure et porté à une température constante au moyen d'un manchon, où circulait de la vapeur d'eau ou d'alcool. Il faisait alors passer un cristal de sulfate de cuivre dans la chambre barométrique et suivait la dépression de la colonne mercurielle.

Dans ses expériences, M. Naumann signale: 1° l'excessive lenteur avec laquelle s'établit la tension de la vapeur émise;

2° Les changements sans fin qui s'opèrent sous l'influence de la chaleur dans l'apparence du cristal employé;

3° Enfin, le fait que le sel, échauffé, puis ramené à la température première, présenterait une tension nouvelle, différente de la tension initiale.

Il pense avoir découvert des faits en contradiction avec les lois posées par M. Debray et résume ainsi ses conclusions :

« A une température donnée, la tension de vapeur émise par un sel hydraté n'est pas constante. »

M. A. Parreau, en 1874-75, employant un appareil dont j'ai donné la description dans un premier Mémoire,

---

(1) A. Naumann, *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. VII, 2e série, p. 1575.

n'a point rencontré les mêmes difficultés que M. Naumann.

Il a indiqué les véritables tensions de l'hydrate

$$CuO, SO^3, 5HO$$

entre 19°,8 et 54°,1.

Il a vu également l'hydrate $CuO, SO^3, 3HO$, mais n'a pu déterminer sa tension de dissociation ([1]).

M. W. Müller-Erzbach a publié trois Mémoires consécutifs sur la dissociation du sulfate de cuivre ([2]). Selon cet auteur, il existerait des hydrates avec 1, 2, 3 et 5 molécules d'eau.

Le composé $CuO, SO^3, 2HO$, possédant au-dessous de 50° une tension de dissociation propre, cesserait d'être défini au-dessus de cette température, et sa tension de dissociation se confondrait avec celle de l'hydrate $CuO, SO^3, 3HO$.

Ces résultats sont fondés sur l'observation des *vitesses de décomposition*. Ils ont été contestés ([3]). J'ai précédemment exposé les causes d'inexactitude de cette méthode.

28. Voyons comment varie, avec les progrès de la déshydratation, la tension de vapeur de l'eau contenue dans le sulfate de cuivre cristallisé $CuO, SO^3, 5HO$.

Voici la succession des tensions observées :

([1]) A.-H. Parreau, *Sur la tension de dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff*, nouvelle série, t. I, p. 55).

([2]) R. Schulze, *Observations sur un Mémoire de M. Müller-Erzbach* (*Annales de Poggendorff*, nouvelle série, t. XXX, p. 329).

([3]) W. Muller-Erzbach, *La dissociation des sels hydratés* (*Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XVII, p. 1417).

La dissociation du vitriol de cuivre, réponse à une Communication de M. Lescœur (même Recueil, t. XIX, p. 2877).

La dissociation du vitriol de cuivre à haute temperature (*Annales de Poggendorff*, nouvelle série, t. XXXII, p. 313).

1° A la température de + 45°.

			Tension en millimètres de mercure.
			mm
Cristaux bleus........	$CuO,SO^3 + 5,08\,HO$, environ.		58
» légèrement efleuris.............	»	4,85 »	30
Cristaux plus effleuris.	»	4,64 »	30
Poudre bleu pâle.....	»	3,87 »	30
» »	»	2,37 »	18
» »	»	1,06 »	15
» blanchâtre.....	»	0,98 » inférr à	1

2° A 78° les résultats sont encore plus nets.

	mm
$CuO,SO^3 + 5,06\,HO$, environ............	304
4,13 »	233,5
3,71 »	238
» 3,41 »	233
» 2,61 »	142
» 2,10 »	145
» 1,75 »	148
A peu près CuO,SO^3,HO, inférieur à...	10

A 220°.

	mm
$CuO,SO^3 + 0,98\,HO$, environ...........	666
» 0,45 »	602

Pour cette dernière détermination, on a employé la méthode indirecte, dite *chimique*, c'est-à-dire que les résultats ne sont qu'approximatifs.

On a fait usage de sulfate de cuivre exempt de fer et de zinc et nouvellement recristallisé.

Le dosage de l'eau a été fait de deux manières :

1° En maintenant le sel à l'étuve à 230° et 250° jusqu'à poids constant;

2° En mélangeant l'hydrate avec un excès de litharge sèche et chauffant au rouge sombre.

Les deux méthodes donnent des résultats concordants. La dernière est plus expéditive.

29. On voit que ces recherches permettent de caractériser trois hydrates définis, et trois hydrates seulement :

Le composé en cristaux bleu saphir foncé, que la solution chaude laisse déposer par refroidissement, et qui renferme 36 pour 100 ou 5 équivalents d'eau ;

Le monohydrate CuO, SO^3, HO, terme de la dissociation du composé précédent à 100° ;

Enfin l'hydrate intermédiaire $CuO, SO^3, 3HO$, que Berzelius a obtenu en faisant effleurir le vitriol bleu à la température ordinaire.

Nous n'avons rencontré ni l'hydrate $CuO, SO^3, 2HO$, que Graham a préparé par la dessiccation ménagée du sulfate de cuivre, et qui, suivant M. W. Müller-Erzbach, cesse d'exister au-dessus de 50°, ni l'hydrate $CuO, SO^3, 4HO$, que M. J. Thomsen a déduit d'expériences calorimétriques [1]. Les hydrates du sulfate de cuivre présentent, entre 10° et 100°, les tensions de dissociation suivantes :

	Tension en millimètres de mercure.		
Température.	CuO, SO^3, HO.	$CuO, SO^3, 3HO$.	$CuO, SO^3, 5HO$.
°	mm	mm	mm
10.........	»	»	2,8
15.........	»	»	4
20.........	»	»	6
25.........	»	»	8,5
30.........	»	5	12,5
35.........	»	7,5	17
40.........	»	11	23
60.........	»	45	72
80.........	»	168	263
100.........	»	525	688
163.........	11	»	»
186,5.......	44	»	»
206.........	143	»	»
220.........	666	»	»

(1) J. THOMSEN, *Recherches thermochimiques*, t. III, p. 141.

D'après MM. Parreau et Frowein, la tension de l'hydrate ordinaire serait la suivante :

	Parreau.	Frowein (¹).
°	mm	mm
15............	»	2,6
20............	5,4	4,9
25............	8,15	7,4
30............	»	10,8
35............	16	15,6
40............	22,9	22

Les erreurs des autres expérimentateurs tiennent principalement à l'usage de méthodes inexactes.

J'ai démontré précédemment l'insuffisance de l'appareil employé par M. Naumann, et les causes d'erreur de la *méthode des vitesses de dissociation* de M. Müller-Erzbach. A ces causes il convient d'ajouter les difficultés particulières que présente l'étude du sulfate de cuivre. Ce sel, en effet, émet avec la plus grande difficulté l'eau qu'il renferme, même l'eau d'interposition, quand il est en cristaux et même en poudre, et la réabsorbe avec lenteur. Il se déshydrate assez irrégulièrement quand on le chauffe à l'étuve, et forme facilement un mélange peu homogène.

Ce sont des circonstances dont on doit tenir compte, si l'on ne veut aboutir à des interprétations erronées.

VIII.

PHOSPHATE DE SOUDE.

30. Les données varient au sujet de la quantité exacte d'eau de cristallisation que prend le phosphate de soude, quand il cristallise à basse température. Malaguti a trouvé que le sel qui n'a pas encore commencé à s'effleurir con-

(¹) P.-C.-F. Frowein, *La dissociation des sels hydratés* (*Revue de Chimie physique d'Ostwald et Van t'Hoff*, t. I, p. 11).

tient 64,25 pour 100 d'eau, ce qui s'accorderait à peu près avec la formule

$$2NaO, PhO^5, 27HO.$$

On admet généralement que cet hydrate contient

$$2NaO, PhO^5, 25HO.$$

On conçoit qu'il est difficile de se procurer ce sel parfaitement sec et d'éviter qu'il commence à s'effleurir.

Au-dessus de $+31°$, ce sel cristallise avec une forme et une composition différentes.

Il contient alors

$$2NaO, PhO^5, 15HO.$$

Le sel, au maximum d'hydratation, s'effleurit à l'air et se transforme en l'hydrate à 15HO. Celui-ci perd encore 14 équivalents d'eau dans l'air sec ou à 100°; mais le dernier équivalent d'eau ne s'en va qu'à la chaleur rouge.

Le sel effleuri reprend, à l'air humide, jusqu'à concurrence de 15 atomes d'eau (Berzelius).

M. H. Debray a fait, sur le même sel, une étude, maintenant classique, qui fixe les conditions de l'efflorescence des sels hydratés ([1]). Rappelons qu'un échantillon de phosphate de soude contenant presque toute son eau, soit environ 62,8 pour 100, et un sel effleuri qui n'en contenait plus que 53 à 54 pour 100, ont donné exactement la même tension de vapeur; mais si l'on descend au-dessous de 50 pour 100, ce qui correspond sensiblement à 15 équivalents d'eau, la tension de vapeur diminue brusquement et prend une nouvelle valeur.

([1]) H. Debray, *Recherches sur la dissociation* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LXVI, p. 194, et t. LXXIX, p. 890).

Voici les tensions mesurées par M. Debray :

Température.	Phosphate de soude contenant de 15 à 25HO.	Phosphate de soude contenant un peu moins de 15HO.
°	mm	mm
12,3	7,4	4,8
16,3	9,9	6,9
20,7	14,1	9,4
24,9	18,2	12,9
31,5	30,2	21,3
36,4	39,5, le sel fond	30,5
40	50	41,2

31. J'ai fait cristalliser, à la température de 18° à 20°, le phosphate de soude dit *pur* du commerce. Le sel extrait de ses eaux mères, et rapidement essuyé entre des feuilles de papier à filtrer jusqu'à ce qu'il n'abandonnât plus d'humidité, a été immédiatement analysé.

I. 2^gr^,157, calciné à la lampe à double courant, a perdu 1^gr^,380, soit 63,98 pour 100 d'eau.

II. 1^gr^,572, provenant d'une cristallisation différente, a perdu, par calcination, 1^gr^,011, soit 64,31 pour 100 d'eau.

Ces analyses ne s'éloignent pas beaucoup des résultats obtenus par Malaguti, ni de l'hypothèse d'un sel à 26 ou 27 équivalents d'eau.

32. Avec le produit ainsi préparé, j'ai cherché, la température demeurant constante, comment varie la tension du sel hydraté, en fonction de la quantité d'eau qu'il renferme.

1° A la température de + 20°.

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée, environ	16,8
$2NaO, PhO^5 + 26,5$ HO, sel sec	16,8
» 25,29 » »	12,8
» 16,70 » »	12,8
» 14,66 » »	12,8

	Tension en millimètres de mercure.
$2NaO, PhO^5 + 14,46$ HO, sel sec................	$10^{mm},6$
» 13,80 » »	10,1
» 13,55 » »	8,5
» 8,34 » »	8,1
» 1,97 » »	5,1
» 1,12 » »	4,5
A peu près $2NaO, PhO^5, HO$ tension moindre que..	1

2° A la température de + 99°.

Le même examen a été fait en plaçant le sel dans le baromètre à exhaustion porté à 99°, et en enlevant l'eau par des vides successifs. On observe dans ce cas les quatre périodes suivantes :

1° Le sel fond en un liquide homogène. La tension diminue d'une façon continue avec le départ de l'eau.

2° Il y a cristallisation partielle. La tension devient alors constante et égale à 598^{mm}. C'est la tension de la solution saturée à 99°.

3° Une troisième période correspond à un système solide, homogène, qui présente, jusqu'au terme de la dessiccation, une force élastique de 596^{mm}, c'est-à dire une tension identique à celle de la solution saturée.

4° Enfin la tension s'annule, quand le système a pris à peu près la composition $2NaO, PhO^5, HO$.

33. Ces mesures confirment l'existence de trois hydrates définis.

Le premier a pour formule

$$2NaO, PhO^5, HO.$$

Il ne présente pas de tension appréciable à 99° et ne se dissocie qu'à une température élevée.

Le second hydrate est bien défini à 20° par sa tension de $8^{mm},1$. Mais à 99° il n'est plus aussi nettement défini. Sa

tension de dissociation se confond avec la tension maximum de la solution saturée.

J'ai multiplié à dessein les mesures, de façon à déterminer, avec toute la précision possible, la limite qui sépare les deux hydrates.

Le changement de tension ne s'effectue pas avec une entière netteté. Tout ce qu'on voit, c'est que c'est entre 14 et 15 équivalents d'eau qu'il se produit.

Un dernier hydrate est caractérisé par sa tension de 12^{mm},8 environ à 20°. Il n'existe plus à 100°. Il paraît contenir plus de 25 équivalents d'eau, probablement 26.

Les hydrates du phosphate de soude présentent les tensions de dissociation suivantes, entre 0° et 99° :

Température.	Degré supérieur d'hydratation.		Sel à 15HO.	
°	mm		mm	
0......	3,1	»	1,8	»
5......	4,3	»	2,7	»
10......	5,8	d'après Debray	3,9	d'après Debray
		mm		mm
15......	8,5	9,0	5,7	6,2
20......	12,8	13,5	8,1	9,0
25......	18,0	18,3	11,9	12,9
30......	26,5	27,5	18,0	19,1
35......	36,0	36,9	26,0	28,0
40......	Le sel fond	»	38,5	41,2
60......	»	»	113	»
80......	»	»	272	»
99......	»	»	596	»

D'après Frowein [1], la tension du degré supérieur d'hydratation serait :

°	mm
10................................	6,0
15................................	8,8
20................................	13,0
25................................	18,9

(1) P.-C.-F. Frowein, *La dissociation des sels hydratés* (*Revue de Chimie physique d'Ostwald et Van t'Hoff*, t. II, p. 362).

IX.

ARSÉNIATE DE SOUDE.

34. L'arséniate de soude est isomorphe avec le phosphate de soude. J'ai entrepris son étude pour éclaircir certains points demeurés obscurs dans l'histoire du phosphate de soude.

Une grande confusion se trouve dans les auteurs, au sujet de la teneur en eau de l'arséniate de soude cristallisé, comme on en jugera par le Tableau suivant :

Auteurs.	Composition des cristaux.	Température de la cristallisation.
Codex 1866 ([1])....	$2NaO,AsO^5,15HO$	Température ordinaire
Frésénius 1852 ([2]).	» 25 »	A 0°
Soubeyran 1875...	» 9 »	Au-dessous de + 20°
»	» 13 »	»
»	» 27 »	A 0°
Gmelin...........	» 17 »	A + 20°
Setterberg........	» 28 »	A 0°
J. Lefort 1880 ([3])..	» 16 »	De + 14° à + 20°
H. Lajoux 1880 ([4]).	» 25 »	Au-dessous de + 20°
»	Pas de compos. fixe	Au-dessus de + 20°
Fehling...........	$2NaO,AsO^5,25HO$	Au-dessous de + 20°
»	» 15 »	Au-dessus de + 20°
Codex 1884 ([5])....	» 15 »	Entre + 15° et + 20°

Dans la pratique, une grande incertitude existe au sujet

([1]) *Pharmacopée française*, édition de 1866. Articles *Arséniate de soude* et *Liqueur de Pearson*, p. 220.

([2]) R. Frésénius, *Composition de l'arséniate cristallisé* (*Journal de Chimie pratique*, t. LVI, p. 30; 1850).

([3]) J. Lefort, *Note sur la composition de l'arséniate de soude officinal* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. I, p. 486).

([4]) H. Lajoux, *Arséniate de soude* et *Liqueur de Pearson* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. II, p. 367).

([5]) *Pharmacopée française*, édition de 1884. Articles *Arséniate de soude* et *Liqueur de Pearson*, p. 127 et 573.

de la composition du produit mis en vente par les diverses maisons de droguerie pour l'usage médical. Il devrait contenir, d'après le Codex, 15 équivalents ou 40,80 pour 100 d'eau. M. Lefort a dosé l'eau dans dix échantillons secs et bien cristallisés et a obtenu les résultats suivants :

Échantillons.	Eau pour 100.
N° 1	44,05
2	42,60
3	53,98
4	56,07
5	43,97
6	43,65
7	45,09
8	43,83
9	54,28
10	57,45

35. L'arséniate de soude a été préparé en mélangeant :

	Parties.
Nitrate de soude	200
Acide arsénieux	116

chauffant au rouge dans un creuset de Hesse et traitant le résidu par l'eau. La liqueur a été ensuite additionnée de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, et évaporée jusqu'à cristallisation.

Les cristaux séparés ont été redissous dans l'eau et abandonnés, dans un lieu froid, à la cristallisation spontanée.

On a ainsi obtenu de grandes tables, très efflorescentes, fusibles à 23°. Le dosage de l'eau a été fait par calcination à une haute température.

36. On a cherché comment varie la tension de dissociation de ce sel en fonction de la quantité d'eau qu'il renferme.

1° A la température de + 20°.

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
Eau pure	17,4
Solution saturée environ	16,0
$2NaO, AsO^5 + 25,98 HO$ non effleuri	16,0
» 15,55 » effleuri	15,8
» 15,14 » »	16,0
» 14,94 » »	4,6
» 9,18 » »	4,6
» 2,76 » »	4,6
» 1,06 » »	4,6
A peu près $2NaO, AsO^5$, tension inférieure à...	1,0

2° A la température de 100°.

On distingue, comme pour le phosphate de soude, quatre périodes :

1° Le sel est transformé en un liquide homogène ; on constate, après chaque exhaustion, une diminution de tension.

2° Une seconde période correspond à la saturation de la solution. La tension demeure invariable pendant cette période et se fixe à 424^{mm}.

3° Pendant une troisième période, le sel devenu solide offre également une tension uniforme qui ne peut être que la tension de la dissociation de l'hydrate à 15 HO.

Comme pour le phosphate de soude, la tension de ce composé est identique à celle de la solution saturée ;

4° Enfin la tension s'annule par le monohydrate.

37. Ces mesures confirment l'existence définie de trois hydrates.

Le plus riche en eau possède une tension de dissociation qui se confond avec la tension maximum de la solution saturée.

La délimitation est impossible, et la détermination de la formule ne peut avoir lieu que par analogie avec le phosphate de soude. Il n'existe plus à 100°. C'est sans doute à 23°, température à laquelle il fond, qu'il cesse d'exister.

La suite de la dissociation montre clairement que la formule du deuxième hydrate est

$$2NaO, AsO^5, 15HO.$$

Par dessiccation, ce composé se transforme directement dans le monohydrate, sans engendrer d'hydrates intermédiaires. A 100°, il est imparfaitement défini par sa tension de dissociation, qui se confond avec la tension maximum de la solution saturée.

Enfin le monohydrate ne se dissocie qu'à une haute température.

Voici les tensions que présentent les hydrates de l'arséniate de soude, entre 0° et 100°:

Température.	Tension en millimètres de mercure: $2NaO, AsO^5, 15HO$.	Degré supérieur d'hydratation.	Solution saturée.
o	mm	mm	mm
0.......	1 environ	3,1	4,1
5.......	1,2	4,5	6,2
10.......	2,1	7,5	8,7
15.......	3,4	11,5	12,2
20.......	4,6	16,0	16,0
25.......	9,8	Fusion	»
30.......	15,0	»	»
40.......	29,0	»	»
60.......	77,0	»	»
70.......	113,0	»	111,0
79.......	»	»	176,0
80.......	188,0	»	»
100.......	424,0	»	424,0

Le degré supérieur d'hydratation est fortement efflorescent. Sa tension de dissociation à 20° est, en effet, 16^mm^,0, soit $\frac{16,0}{17,4} = 0,92$ par rapport à la tension maximum de l'eau.

Le sel à 15HO n'est point efflorescent, mais il reprend de l'eau, dans les conditions que je vais faire connaître.

38. Hydratation du sel à 15 équivalents d'eau. Cet hydrate a été préparé en évaporant la dissolution vers 30°.

Il était en beaux cristaux qui ont été pulvérisés et placés sous une cloche humide à une température qui a varié de 5° à 8°. La vapeur d'eau est absorbée d'une façon continue, quoique lente, le sel demeurant toujours sec.

Les tensions sont devenues les suivantes à la température de + 5° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
$2NaO, AsO^5 + 16,56$ HO environ....	4,2
» 16,61 »	4,5
» 16,82 »	4,5
» 17,55 »	4,5
» 18,07 »	4,5

Cette expérience explique l'excès d'eau trouvé dans la plupart des arséniates du commerce, et fixe d'une manière rationnelle les conditions où il faut se placer, pour obtenir un produit de composition constante.

La cristallisation au-dessus de 23° donne nécessairement l'hydrate à 15 HO. Mais celui-ci, ramené au-dessus de 23° dans une atmosphère humide et sans doute aussi dans les eaux mères qui lui ont donné naissance, absorbe l'humidité et se transforme, plus ou moins totalement, en l'hydrate à 26 HO. Exposé ensuite au grand air, il perd sans difficulté l'eau surnuméraire.

Il ne suffit donc pas de faire cristalliser l'arséniate de soude au-dessus de 23°. (Le Codex indique entre 15° et 20°.) Même la température à laquelle s'effectue la cristallisation offre peu d'importance.

Au contraire, il est suffisant et nécessaire, pour avoir un produit de composition constante $2NaO, AsO^5, 15 HO$, de dessécher le sel obtenu (réduit en poudre), à l'air libre et à la température ordinaire. Ces détails ont leur impor-

tance, l'arséniate de soude étant un médicament très actif, qui doit être exactement dosé.

X.

ACÉTATE DE SOUDE.

39. Outre l'hydrate ordinaire

$$C^4H^3NaO^4, 6HO,$$

on connaît un second composé

$$C^4H^3NaO^4, 3HO,$$

dont M. Gernez [1] a démontré l'existence et les propriétés.

Voici la tension maximum des différents systèmes constitués par l'acétate de soude et l'eau :

I. — *Déshydratation de la solution d'acétate de soude, en l'absence des germes cristallins.*

			Tension à + 20° en millimètres de mercure.
			mm
Eau pure, environ			17,4
$C^4H^3NaO^4$ +	157 HO,	système entièrement liquide	16,8
»	81,5 »		16,4
»	36,0 »		14,9
»	21,0 »		13,2
»	16,43 »		11,9
»	13,87 »		10,9
»	10,11 »		8,7
»	8,77 »		7,3

(1) D. GERNEZ, Deuxième Mémoire sur les solutions sursaturées (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, t. V, p. 39).

II. — *Déshydratation de la solution d'acétate de soude en présence d'un cristal de* $C^4H^3NaO^4, 6HO$.

			Tension à + 20° en millimètres de mercure.
			mm
$C^4H^3NaO^4 + 21$	HO,	tout liquide, environ....	13,2
» 18, 5	»	partiellement solide....	11,3
» 7, 3	»	»	11,3
» 6,23	»	entièrement solide......	11,3
» 5,36	»	»	4,4
» 0,32	»	»	4,4

III. — *Déshydratation de la solution d'acétate de soude, en présence d'un cristal de* $C^4H^3NaO^4, 3HO$.

	Tension à + 20° en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée de deuxième ordre..	6,4
» partiellement effleurie.....	6,4
» » »	6,3
» plus effleurie..............	3,6
» »	3,6

IV. — *Déshydratation de la solution d'acétate de soude, en présence d'un mélange de* $C^4H^3NaO^4, 6HO$ *et de* $C^4H^3NaO^4, 3HO$.

	Tension à + 20° en millimètres de mercure.
	mm
Solution saturée de deuxième ordre partiellement solidifiée...........	6,4

Rupture par un cristal de $C^4H^3NaO^4, 6HO$.

Après plusieurs jours...............	5,1
Mis à effleurir après pulvérisation...	4,4
» » ...	3,7
» » ...	3,2
$C^4H^3NaO^4 + 0,47HO$.............	3,2

V. — *Hydratation de l'acétate de soude sec et fondu.*

40. *Premier type.* — Absence de tout germe cristallin.

			Tension à + 20° en millimètres du mercure.
			mm
$C^4H^3NaO^4$ +	0,02 HO,	sec..........	5,6
»	0, 2 »	....	6,1
»	0, 8 »	....	6,4
»	1, 8 »	....	6,0
»	2,95 »	humide....	6,0
»	5,02 »	part.liquid.	6,6

Le système est en sursaturation par rapport à l'hydrate à 6HO. *Il se prend en masse, après introduction d'un cristal.*

$C^4H^3NaO^4$ + 5,02 HO, solide, après 6 jours. 8,3

Second type. — Préservation insuffisante des poussières.

			Tension à + 20° en millimètres de mercure.
			mm
$C^4H^3NaO^4$ +	0,01, HO	sec, environ..........	3,5
»	0,66 »	....	4,4
»	1,98 »	....	5,1
»	4,62 »	....	11,3
»	5,50 »	sec en apparence......	11,17
»	7,26 »	partiellement liquide..	11,3

Le système n'est pas sursaturé.

41. Interprétons maintenant les résultats numériques qui précèdent.

On voit, entre de certaines limites, qu'il existe au moins trois ordres de systèmes isomériques. Quand l'eau est en quantité suffisante pour donner une solution parfaite, les trois séries se confondent en une seule. Des mesures faites avec toute la précision possible n'ont pu révéler la moindre

différence dans la tension maximum des solutions *entièrement liquides,* faites en partant de l'acétate cristallisé ou du sel fondu, avec ou sans l'action de la chaleur.

M. Berthelot ([1]) a déjà vu, par des expériences calorimétriques, que les solutions faites en partant des diverses variétés d'acétate de soude, devaient être considérées comme absolument identiques.

La différentiation a donc lieu au moment du changement d'état physique.

Parmi les différentes séries d'expériences, nous considérons d'abord la première, qui ne comprend que des systèmes liquides. Elle présente une tension qui décroît d'une façon absolument régulière, et à peu près proportionnellement à la quantité d'acétate anhydre ajoutée, ainsi que le montre le Tableau suivant :

Poids d'acétate anhydre pour 100 d'eau.	Diminution de la tension à + 20°.	
	mesurée.	calculée ([2]).
	mm	mm
5,70	0,6	0,55
10,90	1,0	1,0
24,70	2,5	2,5
42,30	4,2	4,1
55,44	5,5	5,3
66,65	6,5	6,3
90,16	8,7	8,7
103,90	10,1	10,0
121,63	11,7	11,7

Si l'on admet avec Wullner que la diminution de la

([1]) BERTHELOT, *Sur quelques valeurs et problèmes calorimétriques* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. CXXVII, p. 973; 1877).

([2]) On a supposé pour le calcul que chaque gramme d'acétate anhydre ajouté à 100^{gr} d'eau produisait, dans la force élastique maximum, une diminution de 0^{mm},0962.

tension est proportionnelle au poids du composé existant réellement dans le système, on voit que les dissolutions d'acétate de soude contiendraient presque exclusivement le sel à l'état anhydre. Cette constitution s'étendrait à l'état de sursaturation qui se montre ici la continuation exacte de l'état de solution proprement dite, ainsi que l'a montré depuis longtemps M. Gernez.

La série d'expériences qui correspond à l'acétate de soude normal offre, pendant la période de saturation, une tension maximum constante, $11^{mm},3$ environ. Au voisinage de $C^4H^3NaO,6HO$, celle-ci diminue brusquement, et prend la valeur $4^{mm},4$ qu'elle conserve jusqu'à déshydratation complète.

L'hydrate $C^4H^3NaO^4,6HO$ se trouve par là nettement défini. Il contient, comme on voit, toute son eau en un seul bloc et se déshydrate, sans fournir de composé intermédiaire.

On fait des remarques semblables pour la série d'expériences qui correspond à l'acétate de soude à 3 équivalents d'eau.

Ces hydrates et les solutions saturées qui leur correspondent présentent les tensions suivantes en fonction de la température :

Température.	Tension en millimètres de mercure. $C^4H^3NaO^4,6HO$.	$C^4H^3NaO^4,3HO$.	Solutions saturées normale.	de 2e ordre
°	mm	mm		
10.......	»	»	5,6	3,2
15.......	2,4	2,05	»	4,45
20.......	4,4	3,6	11,3	6,4
25.......	6,9	»	»	9,2
30.......	10,5	6,9	20,4	12,9
35.......	15,3	10,5	25,4	15,9
40.......	20,6	»	31,2	20,9
50.......	35,3	»	»	»
60.......	»	»	»	67
80.......	»	»	»	162

La force élastique moyenne de la vapeur d'eau atmosphérique étant, aux températures ordinaires, supérieure à la tension de dissociation des hydrates cristallisés, ceux-ci ne sont point efflorescents. Elle est inférieure à la tension maximum de la solution saturée, normale et supérieure à la tension maximum de la solution saturée de second ordre.

L'hydrate normal ne sera donc pas déliquescent, mais l'hydrate à 3HO le sera.

Les différents systèmes isomériques peuvent se transformer les uns dans les autres, d'après les lois connues de la sursaturation. J'ai observé que la transformation n'est pas instantanée. Deux systèmes, appartenant aux séries d'expériences I et III, ont été touchés avec un cristal de $C^4H^3NaO^4,6HO$ et se sont immédiatement solidifiés. Les tensions maxima ont été les suivantes à $+20^{\circ}$:

	I. $C^4H^3NaO^4,5HO$.	III. $C^4H^3NaO^4,5,5HO$.
	mm	mm
Après une heure..........	11,3	11,4
» deux heures........	11,2	»
» un jour.............	»	10,5
» deux jours..........	9	10,0
» quatre jours........	7,5	9,4
» cinq jours..........	7,1	8,5
» six jours............	»	8,3

Au début, les systèmes ont présenté, non la tension de l'hydrate $C^4H^3NaO^4,6HO$, comme on devait s'y attendre, mais celle de la solution saturée, et c'est par un phénomène secondaire, une rétrogradation lente que le système tend vers l'équilibre définitif. La rupture des sursaturations paraît donc un phénomène plus complexe qu'on ne le croit généralement.

La coexistence de ces systèmes de différents ordres, ainsi que leurs transformations réciproques, renferment l'expli-

cation des particularités observées, en 1860, par M. Reischauer (¹) touchant l'hydratation de l'acétate de soude.

Le sel hydraté s'effleurit à l'air sec et devient anhydre; puis, exposé à l'air, il reprend 6 équivalents d'eau, mais n'est pas déliquescent. Au contraire, l'acétate fondu attire jusqu'à 14 équivalents d'eau et se transforme en un liquide.

Ce dernier forme une sursaturation qui, au contact d'un cristal à 6 équivalents d'eau, laisse déposer le sel de même nature et perd ensuite l'excès d'eau qu'il renferme.

M. Berthelot a montré, en se servant de la méthode calorimétrique, qu'il n'y a isomérie ni entre les sels solides, ni entre les dissolutions étendues des diverses variétés d'acétate de soude, mais que les anomalies signalées par M. Reischauer étaient sous la dépendance des propriétés des solutions sursaturées, conclusion en tous points conforme aux résultats obtenus ici par une méthode toute différente.

---

42. On voit, en résumé, qu'un petit nombre d'hydrates salins seulement ne présentent pas de dissociation notable à 100°. Ce sont :

Le sulfate de chaux............	$CaO, SO^3, \frac{1}{2} HO$
» de zinc..............	ZnO, SO^3, HO
» de cuivre............	CuO, SO^3, HO
Le phosphate de soude.........	$PhO^5, 2NaO, HO$
L'arséniate de soude............	$AsO^5, 2NaO, HO$

Tous les autres émettent partiellement ou totalement leur vapeur d'eau au-dessous de 100°, et quelques-uns dès la température ordinaire. Ceux dont la tension de dissociation est supérieure à la force élastique moyenne de l'humidité atmosphérique sont dits *efflorescents*.

(¹) C.-S. Reischauer, *Sur la déliquescence de l'acétate de soude anhydre et sur les solutions sursaturées* (*Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. CXV, p. 116).

L'arséniate de soude au maximum d'hydratation.	
Le phosphate de soude.........	»
Le sulfate de soude............	$NaO, SO^3, 10HO$
Le carbonate de soude.........	$NaO, CO, 10HO$
Le sulfate de magnésie	$MgO, SO^3 (7 + x) HO$

Je dois une mention spéciale aux composés que je désignerai sous le nom d'*hydrates anormaux* ou *accidentels*, et qui sont caractérisés par la propriété qu'ils possèdent de fournir des solutions saturées qui se trouvent en sursaturation, par rapport aux poussières de l'air et aux hydrates normaux. Ce groupe paraît nombreux. Nous avons seulement examiné :

Le sulfate de soude de M. Lœwel.....	$NaO, SO^3, 7HO$
Le nitrate de chaux de M. Gernez...	$CaO, AzO^5, 3HO$
Le nitrate de chaux.................	$CaO, AzO^5, 2HO$
L'acétate de soude de M. Gernez....	$C^4H^3NaO^4, 3HO$

Tous ces composés et les solutions saturées qu'ils forment offrent une tension de dissociation ou une tension maximum inférieures aux tensions correspondantes des hydrates normaux ou de leurs solutions saturées.

SUR L'ACIDE OXYGLUCONIQUE;

PAR M. L. BOUTROUX.

M. Émile Fischer a récemment montré [1] qu'on peut remplacer, dans les acides dérivés des sucres, la fonction acide par la fonction aldéhyde, en traitant par l'amalgame de sodium les lactones de ces acides. Appliquant cette méthode à l'acide saccharique, il a obtenu un acide qui réduit fortement la liqueur de Fehling. En l'évaporant dans le vide, il n'a pu l'amener à l'état cristallisé, mais seule-

[1] *Berichte d. deut. ch. Ges.*, XXIII, 937.

ment à l'état sirupeux. Cet acide, dit-il, présente une grande analogie avec l'acide glucuronique.

Or j'ai obtenu, par l'oxydation du glucose ou de l'acide gluconique (1), au moyen d'une bactérie, un acide qui possède les quelques propriétés observées par M. Fischer dans le produit de la réduction de l'acide saccharique. Je lui ai donné le nom d'*acide oxygluconique*. Il est naturel de penser que la réduction de l'acide saccharique donne le même acide-aldéhyde que l'oxydation de l'acide gluconique. Je suis donc très porté à croire que le corps obtenu par M. Fischer est l'acide oxygluconique. La comparaison des deux corps est facile à faire en tenant compte de la description que j'ai donnée de l'acide oxygluconique dans ma première Note. Je compléterai cette description par quelques données nouvelles.

Cet acide est lévogyre. Rapporté à la formule $C^{12}H^{10}O^{14}$, son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -14°,5$ pour des solutions contenant environ 2^{gr} d'acide dans 100^{cc} de solution.

Les sels que j'ai obtenus cristallisés sont ceux de chaux, strontiane, cadmium et plomb.

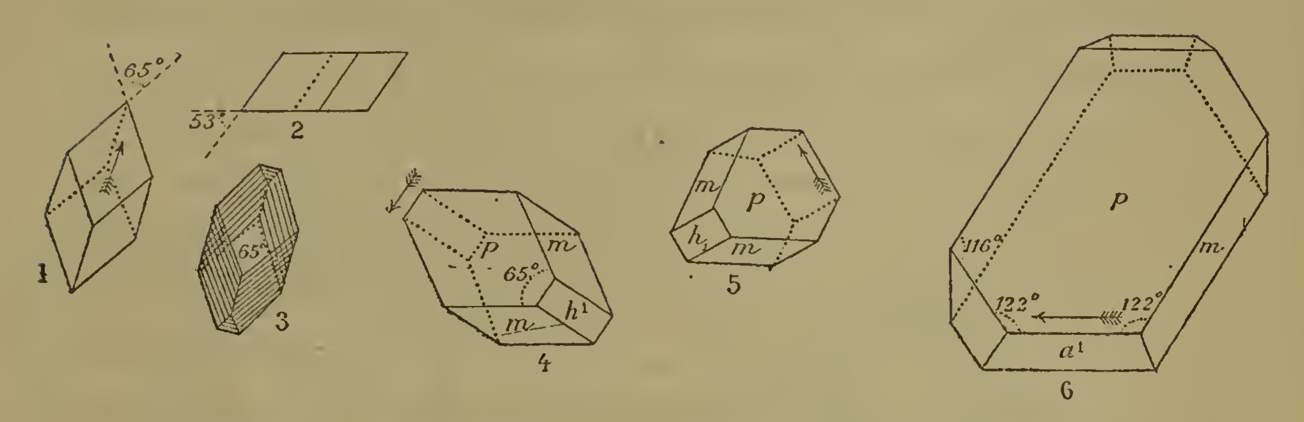
Oxygluconate de chaux. — Quand on neutralise par l'ammoniaque une solution chlorhydrique d'oxygluconate de chaux, il se forme lentement un précipité cristallin qu'il est facile d'étudier sous le microscope; ce sont d'abord des prismes clinorhombiques, présentant la forme primitive sans aucune modification; l'angle aigu de la face p est d'environ 65° (*fig.* 1) et celui de la face m de 53° (*fig.* 2). Ces prismes ont ordinairement les arêtes latérales courtes, en sorte qu'on rencontre parfois des plaques minces en forme de losange. Entre les nicols croisés, leurs directions d'extinction sont parallèles aux diagonales (2).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 924 (1886), et t. CIV, p. 369.

(2) Dans toutes les figures qui suivent, les directions d'extinction observées sont indiquées par des flèches.

Bientôt apparaissent de petites facettes a^1 (*fig.* 3), et, sur d'autres cristaux, des facettes h^1 (*fig.* 4 et 5), puis, les

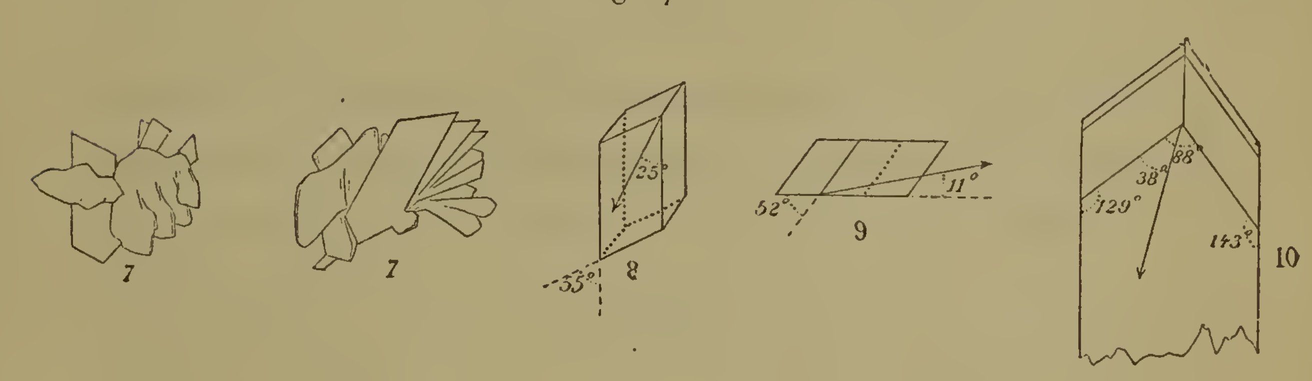
Fig. 1 à 6.



modifications se développant et se multipliant toujours, les formes deviennent de plus en plus irrégulières.

Oxygluconate de strontiane. — Si l'on provoque la cristallisation du sel de strontiane par le même procédé, on obtient aussi d'abord de très petites plaques en losanges ou en parallélogrammes; mais, avant d'être devenus assez gros pour se prêter à quelques mesures sous le microscope,

Fig. 7 à 10.

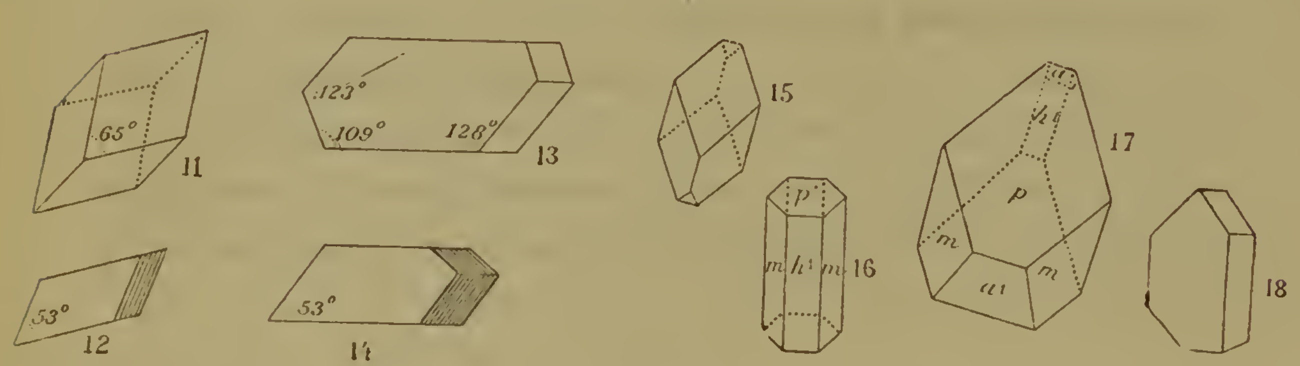


ces cristaux sont déjà groupés en paquets de petites lamelles serrées les unes contre les autres en peigne ou en éventail. C'est à peine si, de quelques groupes, il sort quelques extrémités de cristaux à contour net. Les formes rappellent celles du sel de chaux, mais peut-être avec plus de tendance à l'allongement des arêtes latérales. Je n'ai pu reconnaître dans ces cristaux la symétrie propre au système du prisme clinorhombique. On obtient des

cristaux plus volumineux de ce sel par le refroidissement de sa dissolution saturée à l'ébullition; mais ils ne sont pas plus isolés que les cristaux obtenus par le procédé précédent. Les *fig.* 7-10 représentent quelques formes observées au microscope.

Oxygluconate de cadmium. — Le sel de cadmium est celui qui m'a donné les plus belles cristallisations. Il suffit de dissoudre le sel dans l'eau bouillante, où il est très soluble, et de refroidir la dissolution pour obtenir des cristaux qui se prêtent à l'étude. Il se forme d'abord des prismes clinorhombiques non modifiés où l'angle aigu de la face p est d'environ 65° (*fig.* 11) et celui de la face

Fig. 11 à 18.

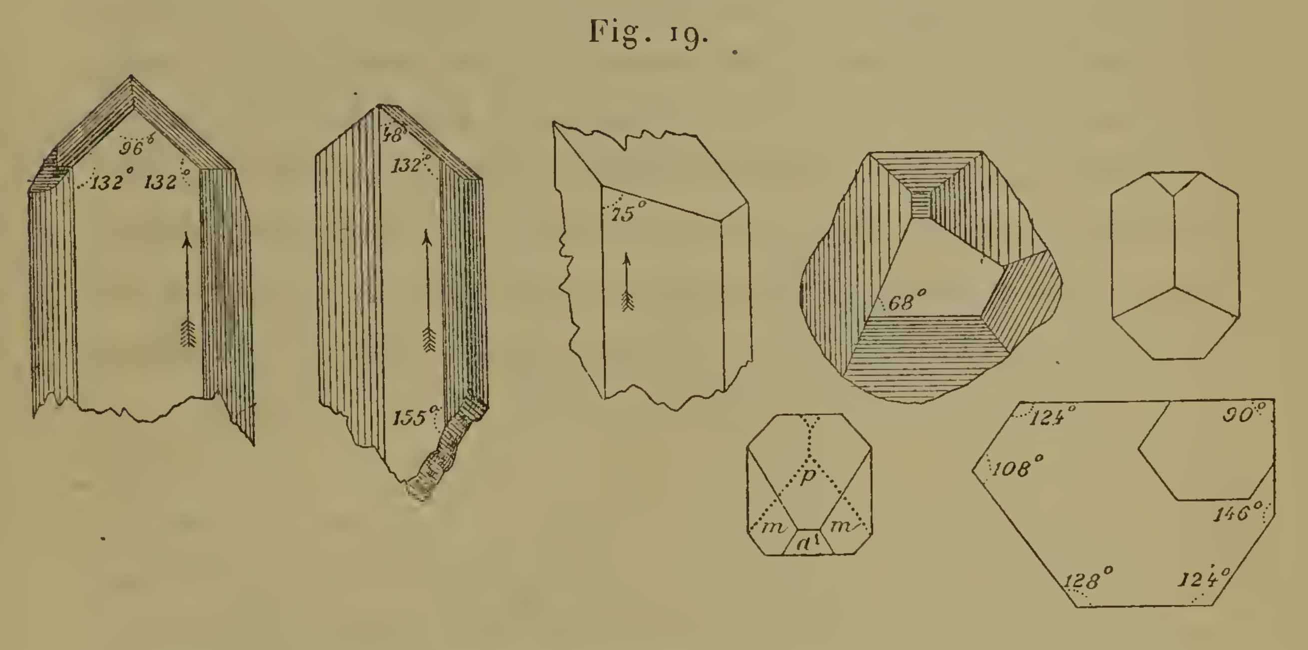


m de 53° (*fig.* 12), comme pour le sel de chaux. Les modifications qui prennent ensuite naissance rappellent tout à fait celles des cristaux d'oxygluconate de chaux : au simple aspect microscopique, il m'est impossible de les distinguer l'un de l'autre. Mais les cristaux peuvent devenir beaucoup plus volumineux : j'en ai obtenu d'isolés qui avaient 3^{mm} de longueur et 1^{mm} de largeur. Les faces qui ont été reconnues sont $p\,a^1\,h^1\,b^m$ (*fig.* 13-18); il y a une tendance manifeste à l'hémiédrie, notamment pour les faces h^1 et b^m. Les cristaux des *fig.* 11 à 18 ne sont visibles qu'au microscope; ceux de la *fig.* 19 sont visibles à l'œil nu et ont des dimensions de plus de 1^{mm}.

Oxygluconate de plomb. — Quand on ajoute goutte à goutte une solution d'acétate de plomb à une solution

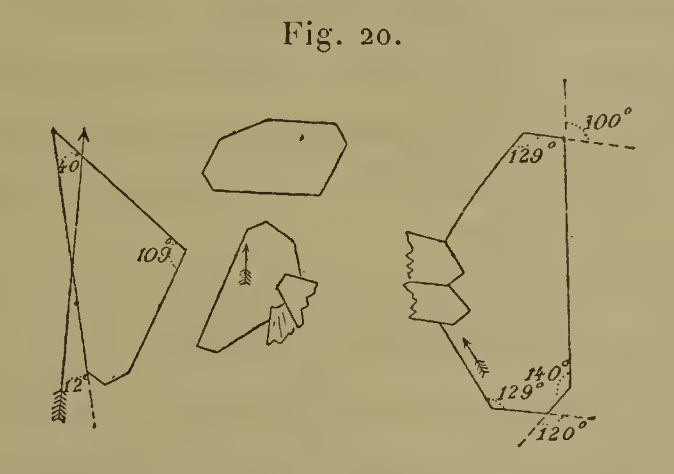
d'oxygluconate de potasse, non altérée par l'ébullition, on n'obtient pas de précipité. Cependant, en mélangeant des poids équivalents d'oxygluconate de baryte et d'acétate de plomb en présence d'une faible quantité d'eau, j'ai obtenu un abondant précipité en grande partie cristallin, lent à

Fig. 19.



se former. Du jour au lendemain, les parois du vase s'étaient tapissées de petits cristaux incolores, de forme très irrégulière à l'œil. Au microscope, ces cristaux ont aussi des formes variées; la plus ordinaire est celle d'épaisses plaques triangulaires obtusangles, ayant les sommets tronqués par des modifications plus ou moins développées. On voit souvent des faces courbes (*fig.* 20). Desséché à

Fig. 20.



froid, l'oxygluconate de plomb est une poudre cristalline brillante d'un blanc jaunâtre.

Il est à remarquer que les dissolutions d'oxygluconates

tantôt précipitent, tantôt ne précipitent pas par l'acétate de plomb, ce qui s'explique facilement, tous les oxygluconates cristallisés manifestant une tendance prononcée à la sursaturation.

Aux caractères de l'acide oxygluconique énumérés plus haut, j'en ajouterai un dernier. Si l'on verse une solution de nitrate de bismuth dans une solution d'un oxygluconate, par exemple de celui de cadmium, le liquide devient laiteux et abandonne un volumineux précipité blanc amorphe au microscope, qui, lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus les réactions de l'acide nitrique, et séché sur une plaque de porcelaine poreuse, laisse une masse solide compacte : chauffée modérément sur une lame de platine, cette masse présente tout à coup une vive déflagration, en lançant des gerbes de feu, et laisse, au milieu d'une poudre jaune et verte, de petits globules de bismuth métallique. Si, la poudre de sel de bismuth étant placée sur une feuille de papier, et cette dernière sur une lame de platine, on chauffe la lame de platine, la poudre s'enflamme au moment où le papier commence seulement à jaunir.

Le nitrate de bismuth est un réactif peu caractéristique, mais très sensible de l'acide oxygluconique : il donne un précipité volumineux même avec la dissolution d'oxygluconate de chaux, qui contient au plus $0^{gr},079$ de sel dans 100^{cc} de dissolution. Naturellement, le nitrate de bismuth est employé en solution d'une acidité telle que, mélangé avec de l'eau pure dans les mêmes proportions qu'avec la dissolution d'oxygluconate, il ne donne pas de précipité de sous-nitrate de bismuth.

Le sel de bismuth obtenu dans cette réaction n'est pas de l'oxygluconate de bismuth ; car, décomposé par l'hydrogène sulfuré, il fournit un acide qui, par addition de chlorure de calcium et neutralisation au moyen de l'ammoniaque, abandonne des cristaux d'un sel de chaux dont l'aspect diffère beaucoup de celui de l'oxygluconate. Je n'en ai pas encore déterminé la nature.

J'ai donné, dans ma Note de 1886 (*Comptes rendus*, t. CII, p. 924), des analyses de sels qui conduisaient à la formule empirique $C^{12}H^{12}O^{16}$; mais il est évident que cette formule peut contenir de l'eau en trop, puisque rien ne peut indiquer si les sels analysés étaient anhydres. Dans un Mémoire que j'ai publié plus tard sur le même sujet ([1]), après avoir montré le caractère d'acide-aldéhyde que présente l'acide oxygluconique, je lui ai attribué la formule $C^{12}H^{10}O^{14}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{2})(O^{4})$. Les analyses suivantes justifient cette formule.

Sel de chaux (Combustion par le chromate de plomb mélangé de bichromate de potasse dans l'oxygène).

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{12}H^{12}CaO^{17}$ pour 100.	Différence pour 100.
C..........	29,76	30,00	— 0,24
H..........	5,24	5,00	+ 0,24
CaO.......	11,62	11,67	— 0,05

Sel de strontiane (même procédé de combustion).

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{12}H^{12}SrO^{17}$ pour 100.	Différence pour 100.
C..........	27,65	27,29	+ 0,36
H..........	4,77	4,55	+ 0,22
SrO.......	18,98	19,63	— 0,65

Sel de plomb (combustion par l'oxygène et l'oxyde de cuivre).

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{12}H^{11}PbO^{16}$ pour 100.	Différence pour 100.
C..........	22,29	22,89	— 0,60
H..........	3,63	3,50	+ 0,13
PbO.......	35,40	35,40	0,00

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, t. II, p. 309 (1888).

De plus, j'ai fait une dissolution aqueuse avec un poids connu d'acide libre, desséché à froid dans le vide, et un dosage de l'acidité par les liqueurs titrées a indiqué pour l'équivalent le poids 229,89, qui s'accorderait avec la formule $C^{12}H^{14}O^{18} = 230$.

Les corps analysés peuvent donc être représentés par les formules suivantes :

Acide oxygluconique desséché dans le vide, à froid.	$C^{12}H^{10}O^{14} + 4HO$
Oxygluconate de chaux.	$C^{12}H^{9}CaO^{14} + 3HO$
» strontiane.	$C^{12}H^{9}SrO^{14} + 3HO$
» plomb.	$C^{12}H^{9}PbO^{14} + 2HO$
» cadmium.	$C^{12}H^{9}CdO^{14} + 2HO$

La formule $C^{12}H^{10}O^{14}$ est celle de l'acide glucuronique; cependant, l'ensemble des propriétés de l'acide oxygluconique ne permet pas de l'identifier avec l'acide glucuronique.

1° L'acide glucuronique, en solution aqueuse, donne, quand on l'évapore par l'action de la chaleur, un anhydride en grands cristaux brillants fusibles à 167°. L'acide oxygluconique, évaporé au bain-marie, ne fournit qu'un sirop brun, devenant de plus en plus noir.

2° L'acide glucuronique est dextrogyre; l'acide oxygluconique est lévogyre.

3° L'acide glucuronique est insoluble dans l'alcool, l'acide oxygluconique y est très soluble.

4° M. Thierfelder, à qui l'on doit surtout l'étude des propriétés de l'acide glucuronique ([1]), a obtenu les glucuronates de potasse et de soude cristallisés et n'a pu faire cristalliser ceux de cadmium et de chaux. Au contraire, je n'ai pas pu faire cristalliser les oxygluconates de po-

---

([1]) *Zeit. f. phys. Ch.*, 1887, p. 388-410; *Bull. Soc. chim.*, XLIX, p. 317.

tasse et de soude, tandis que ceux de cadmium et de chaux cristallisent très facilement.

Malgré ces différences, l'acide oxygluconique se rapproche beaucoup de l'acide glucuronique, parce qu'il possède, comme ce dernier, la double fonction d'acide monobasique et d'aldéhyde. C'est pourquoi la ressemblance observée par M. Fischer, dans l'acide que lui a fourni la réduction de l'acide saccharique, avec l'acide glucuronique n'exclut pas l'hypothèse de l'identité de cet acide avec l'acide oxygluconique.

REMARQUES SUR LA MESURE DES CHALEURS DE COMBUSTION;

Par M. BERTHELOT.

Mon attention a été appelée récemment sur une omission faite lors de l'impression de l'un de mes Mémoires sur la mesure des chaleurs de combustion dans la bombe calorimétrique, omission qui rend l'un des paragraphes inintelligible. Il s'agit de la détermination de la valeur en eau de la bombe (ce Recueil, 6e série, t. X, p. 438; 1887).

« *Premier procédé.* — On fait détoner dans la bombe » une matière explosive, telle que la nitromannite, sous » deux poids différents, dont l'un soit double ou triple de » l'autre. La chaleur dégagée étant double ou triple, on a » deux équations ... dont on déduit la valeur en eau de » la bombe. »

Après les mots « triple de l'autre », il faut rétablir ceux-ci : « le poids de l'eau du calorimètre variant en « même temps, par exemple de 1500gr à 2000gr ». C'est ainsi que nous avons opéré dans nos premières expériences avec M. Vieille : il est clair que si l'eau ne variait pas, le problème serait indéterminé.

Pour plus de clarté, voici l'équation : K étant la somme des valeurs en eau du calorimètre, du thermomètre, de l'agitateur, de l'oxygène, etc., somme connue exactement; M, M' étant les poids d'eau contenus au sein du calorimètre dans deux essais successifs; p et p' étant les poids de la matière combustible; Δt et $\Delta' t$ les élévations de température correspondantes du calorimètre, pendant les deux combustions; enfin x la valeur en eau de la bombe calorimétrique.

La chaleur dégagée sera dans le premier essai

$$(M + K + x)\Delta t,$$

et dans le second

$$(M' + K + x)\Delta' t;$$

ces deux quantités étant proportionnelles aux poids p, p' de matière transformée, on a la relation

$$\frac{(M + K + x)\Delta t}{(M' + K + x)\Delta' t} = \frac{p}{p'}.$$

D'où il est facile de tirer soit x, soit $K + x$, si K était inconnu.

Nous avions employé ce procédé dans nos premiers essais pour contrôler la valeur en eau de la bombe, calculée d'après les poids et les chaleurs spécifiques des métaux employés pour sa contruction. Mais, depuis, j'ai cru préférable de l'évaluer en introduisant dans l'eau du calorimètre renfermant la bombe une quantité de chaleur très exactement connue, soit en y versant de l'eau chaude, soit en déterminant dans l'intérieur de la bombe, ou mieux dans l'eau qui l'environne, une réaction chimique bien définie : celle-ci peut être choisie à volonté, pourvu que les produits n'attaquent pas la bombe et que la chaleur dégagée élève de 3° à 4° la température du calorimètre.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXI (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXI (6e SÉRIE).



15795 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.